OCT 11 1926

1926 No. 8 bis 12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 113

ACHTES BIS ZWÖLFTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im August 1926

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau.

Heinrich Biltz und Karl Slotta: Über die Herstellung von Hydantoinen 233

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und R. Schaefer: Über Halogen- und Nitroderivate von Benzol- und Toluolazonaphthylamin, ihre festen Diazoniumsalze und Versuche der Überführung der letzteren in die entsprechenden Hydrazinsulfosäuren 268

J. Tröger und St. Gerö: Beiträge zur Kenntnis des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds 293

Mitteilungen aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau.

Heinrich Biltz u. Fritz Lachmann: Zur Kenntnis der Alloxansäure 309

Heinrich Biltz und Fritz Lachmann: Salze der Alloxansäure; ein Beitrag zur systematischen Untersuchung von Hydraten . . . 333

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Heinrich Rheinboldt und Mariette Kircheisen: Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 4. Mitteilung: Das „Auftau-Schmelzdiagramm" als Mikromethode 348

W. Treff, F. Ritter und H. Wittrisch: Über deutsche ätherische Blütenextraktöle 355

Berichtigung 360

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau

Über die Herstellung von Hydantoinen

Von

Heinrich Biltz und **Karl Slotta**

(Eingegangen am 7. Mai 1926)

Beim Abbau von Harnsäuren waren öfters Hydantoine aufgetreten, zu deren Erkennung Vergleichspräparate erwünscht waren; auch hatten sich Probleme ergeben, zu deren Bearbeitung größere Mengen von verschieden substituierten Hydantoinen erwünscht waren. Das veranlaßte uns zu einer systematischen Prüfung der für Hydantoinbereitung empfohlenen Vorschriften.

Von den zahlreichen Vorschriften, die in der Literatur zu finden sind, haben wir viele versucht; dies Nacharbeiten erwies sich nötig, weil — zumal in älteren Veröffentlichungen — häufig die Ausbeuten nicht angegeben sind. Möglich ist, daß wir Gutes übersehen haben. Unsere Erfahrungen führten zu einigen wenigen typischen Methoden, die nur in Einzelfällen etwas zu ändern sind. Im folgenden sei eine Übersicht über das uns wichtig Erscheinende gegeben, ohne daß auf Vollständigkeit Anspruch erhoben wird.

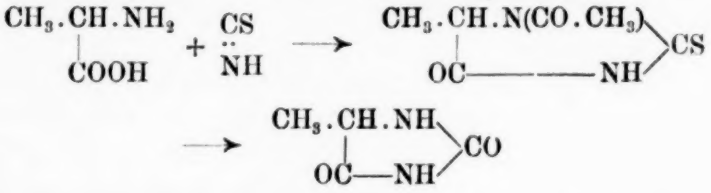
Hydantoin und seine Homologen mit Alkyl in Stellung 5 können aus α-Aminosäuren hergestellt werden; entweder setzt man sie mit Harnstoff und kochender Bariumhydroxydlösung um[1]), oder viel bequemer mit Kaliumcyanat[2]), das als technisches Präparat jetzt billig und von vortrefflicher Reinheit zu haben ist. Die dabei zunächst entstehenden

[1]) E. Baumann, F. Hoppe-Seyler, Ber. 7, 37 (1874); F. Lippich, Ber. 39, 2953 (1906); 41, 2953 (1908).

[2]) z. B. Fr. Urech, Ann. Chem. 165, 99 (1873).

Hydantoinsäuren werden mit starker Salzsäure zum Ringe zusammengeschlossen.

Statt mit Harnstoff oder Kaliumcyanat können die Aminosäuren auch mit Kaliumrhodanid in Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu 2-Thio-hydantoinen umgesetzt werden; diese lassen sich mit Quecksilberoxyd oder besser mit Chloressigsäure entschwefeln.[1])



Für präparative Zwecke dürfte die Umsetzung mit Kaliumcyanat den Vorzug besitzen.

Zur Bereitung von Hydantoin selbst haben Harries und Weiss[2]) eine Vorschrift gegeben, nach der Glykokollester-Hydrochlorid, das aus Formaldehyd, Ammoniumchlorid und Natriumcyanid über Methylen-aminoacetonitril, $H_2C{:}N.CH_2.CN$, leicht herzustellen ist, mit Kaliumcyanat umgesetzt wird.

Den eben genannten Wegen schließt sich unsere Arbeitsweise an, nach der Hydantoin selbst, seine Substitutionsderivate mit 1 oder 2 Substituenten in Stellung 5 und Hydantoine mit Alkyl am Stickstoff in 1 herzustellen sind. Namentlich diese letztgenannten 1-Alkyl-hydantoine waren bisher schwer zugänglich, so daß man zu ihrer Gewinnung gelegentlich auf den Abbau entsprechend substituierter Harnsäurederivate zurückging.[3]) Viel bequemer ist es, Amino-acetonitril in Form seines Hydrochlorids oder Sulfats mit Kaliumcyanat zum Hydantoinsäurenitril umzusetzen, und dieses mit starker Salzsäure zu verseifen und zum Hydantoinringe zusammenzuschließen. Im Amino-acetonitril können beliebige Substituenten am Kohlenstoff oder einer am Stickstoff stehen. Diese Amino-acetonitrile lassen sich unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, namentlich unter Kühlung[4]), bequem

---

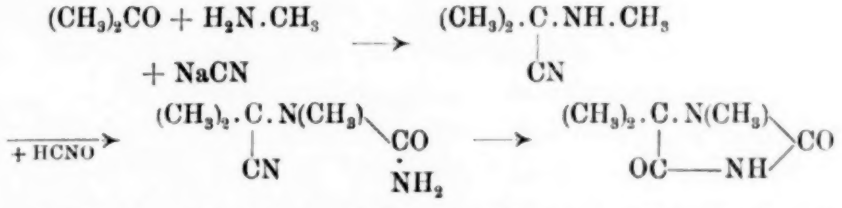
[1]) Sh. Komatsu, Chem. Zentralbl. 1911, II, 537; T. B. Johnson u. Mitarbeiter, Chem. Zentralbl. 1912, I, 1104, 1909; II, 1531.

[2]) C. Harries, M. Weiss, Ber. 33, 3418 (1900).

[3]) H. Biltz, M. Heyn, Ber. 45, 1666 (1912); H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. 423, 295 (1921).

[4]) Vgl. z. B. N. Zelinsky, G. Stadnikoff, Ber. 41, 2061 (1908).

aus Ammoniak oder einem primären aliphatischen Amin, dessen Alphyl in Stellung 1 des Hydantoins treten soll, in Gestalt ihrer salzsauren Salze, mit Natriumcyanid und Formaldehyd, oder wenn Substituenten nach 5 treten sollen, einem entsprechend höheren Aldehyde oder Ketone gewinnen. Diese Nitrile werden als Hydrochlorid oder Hydrosulfat mit Kaliumcyanat umgesetzt, was sehr glatt geht, und das so gewonnene Hydantoinsäure-nitril mit Salzsäure in das Hydantoin übergeführt.



Wir glauben, daß der geschilderte Weg vor den bisher begangenen Wegen Vorteile bietet.

3-Alphyl-hydantoine sind leicht zu gewinnen. Man geht von einem beliebigen Hydantoin, das in Stellung 3 nicht substituiert ist, aus, und führt in üblicher Weise Alphyl in diese umsetzungsfähige Stelle ein; etwa mit Diazomethan oder mit Dimethylsulfat oder Halogenalphyl und Lauge. Auch das unten für die Gewinnung von 3-Aryl-hydantoinen empfohlene Verfahren, bei dem Aminosäuren oder besser Aminonitrile mit Isocyanaten umgesetzt werden, kann gelegentlich von Nutzen sein.

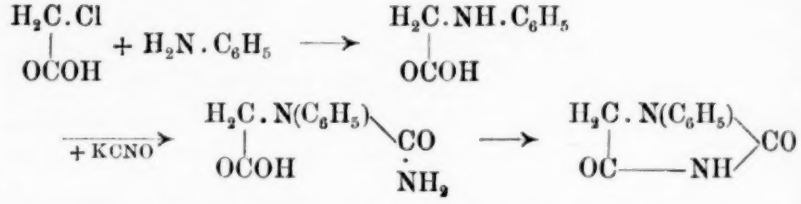
1-Arylhydantoine sind besonders bequem darzustellen. Es gibt dafür zwei Wege. Entweder verschmilzt man [α-Halogen-acyl]-urethane oder [α-Halogen-acyl]-harnstoffe, im einfachsten Falle Chloracetylurethan oder Chloracetylharnstoff mit primären aromatischen Aminen[1]) oder man verschmilzt Chloressigsäure

mit primären aromatischen Aminen[2]) und Natriumacetat, wobei

[1]) H. Beckurts, G. Frerichs, Arch. Pharm. 237, 337 (1899); G. Frerichs, M. Hollmann, Arch. Pharm. 243, 684 (1905).

[2]) A. Hausdörfer, Ber. 22, 1799 (1889). Ammoniak und aliphatische Amine wirken nur zum Teil in gleicher Weise; nebenher entstehen beträchtliche Mengen Imino-diessigsäuren, weswegen dies Verfahren für die Fettreihe ausscheidet.

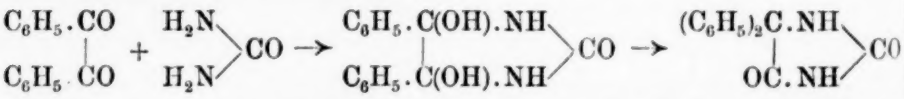
in bequemster Weise α-Arylamino-essigsäuren entstehen, die nach Umsetzung mit Kaliumcyanat und Ringschließung oder durch Verschmelzen mit Harnstoff[1]) leicht in die gesuchten Hydantoine übergehen.



Alphyle können in Stellung 3 dieser Hydantoine leicht in der eben angegebenen Weise eingeführt werden.

3-Phenyl-hydantoine schließlich werden erhalten durch Einwirkung von Phenyl-isocyanat auf alkalisch-wäßrige Lösungen von α-Aminosäuren und Verkochen der endständig phenylierten Hydantoinsäuren mit starker Salzsäure[2]); statt der freien Aminosäuren können ihre leichter zugänglichen Hydrochloride unter Verdopplung der Natronlaugemenge genommen werden. Nach unseren Erfahrungen ist es vorzuziehen, die freien Nitrile der Aminosäuren mit Phenyl-isocyanat umzusetzen, weil hierbei in nicht wäßriger Lösung gearbeitet wird, wodurch unliebsame Nebenreaktionen des Phenyl-isocyanats vermieden werden.

Nur hingewiesen sei an dieser Stelle auf Methoden, die sich in Sonderfällen brauchbar erwiesen haben. So die Einwirkung von Harnstoffen auf α-Dicarbonyl-Verbindungen, z. B. von Harnstoff auf Benzil[3]),



wobei eine der Pinakolinumlagerung ähnliche Austauschumlagerung eintritt. In gleicher Weise wirkt Harnstoff auf Glyoxal[4]) oder Dioxo-bernsteinsäure[5]), wobei unter Austausch

---

[1]) P. Schwebel, Ber. **10**, 2048 (1877).

[2]) C. Paal, Ber. **27**, 974 (1894); A. Mouneyrat, Ber. **33**, 2393 (1900).

[3]) H. Biltz, Ber. **41**, 167, 1380 (1908); A. Angeli, Rend. R. Acad. Linc. [5] **17**, I, 311 (1908).

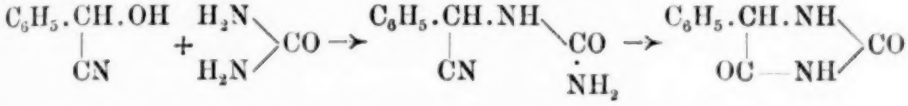
[4]) L. Siemonsen, Ann. Chem. **333**, 111 (1904).

[5]) R Anschütz, Ann. Chem. **254**, 258 (1889).

von OH und H das einfache Hydantoin — in letzterem Falle unter Abspaltung von Kohlendioxyd — entsteht.

Zur Gewinnung von 5,5-Dialkyl-hydantoinen eignet sich die Umsetzung von Dialkyl-cyan-essigsäureamiden mit Hypobromit, wobei ein Säureamidabbau, Verseifung des CN und Ringschluß erfolgt.[1]) So wird Nirvanol, 5-Phenyl-5-äthyl-hydantoin, hergestellt.

Cyanhydrine setzen sich mit Harnstoff nur dann glatt um, wenn sie ein größeres Alkyl tragen, wie Phenyl, Isobutyl. Das zunächst entstehende Hydantoinsäure-nitril wird in üblicher Weise verseift und zum Ringe zusammengeschlossen.[2])



Zwei Methyle genügen dazu nur noch knapp. Eigene Versuche zeigten, daß Acetoncyanhydrin nur wenig 5,5-Dimethyl-hydantoin, und daß Glykolsäurenitril kein Hydantoin mehr liefert.

Hydantoin

Hydantoin wurde von Baeyer[3]) in durchsichtiger Synthese aus Bromacetyl-harnstoff erhalten; allerdings in schlechter Ausbeute. Wir stellten einige Versuche mit dem leicht zugänglichen Chloracetyl-harnstoff an, konnten aber aus ihm ebensowenig wie Baeyer Hydantoin erhalten.

Chloracetyl-harnstoff wurde nach Tomasi[4]) mit 84% der ber. Ausbeute dargestellt. Zers.-Pkt. 195°. Weder Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100—120°, noch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Natriumcarbonat, noch Erhitzen mit Natronlauge oder mit Dimethylanilin, Pyridin, Zinkstaub in Gegenwart von Säuren oder Laugen, noch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, auch nicht unter Zugabe von Natriumacetat führten zum Ziele. Ebensowenig Erhitzen in Ammoniakatmosphäre auf 140—150°, oder Erhitzen für sich.

Eine weitere Versuchsreihe bezweckte, die Errerasche Synthese für Herstellung des Hydantoins selbst zu verwenden. Durch Einwirkung

---

[1]) G. Errera, Gazz. chim. 26, I, 197 (1896); A. Eichhorn, Chem. Zentralbl. 1916, I, 195; Chem. Fabrik von Heyden, A.-G., Chem. Zentralbl. 1919, II, 262; T. J. Thompson, H. L. Bedell, G. M. Buffett, Am. 47, 874 (1925).

[2]) A. Pinner, L. Lifschütz, Ber. 20, 2351 (1887).

[3]) A. v. Baeyer, Ann. Chem. 130, 158 (1864).

[4]) D. Tomasi, J. 1874, 747.

von Hypobromitlösung auf Cyanessigsäureamid[1]) wurden nur Schmieren erhalten; zweifellos, weil die zwei Wasserstoffe neben CN stören.

Schließlich wurde versucht, Glykolsäure-nitril[2]) mit Harnstoff zu kuppeln und mit Salzsäure zum Hydantoin zusammenzuschließen. Wir verschmolzen bei 100° und bei 140°, konnten aber zu keinen krystallisationsfähigen Stoffen kommen.

Als vortreffliches Verfahren zur Hydantoinsynthese erwies sich der Weg über Amino-essigester.[3]) Zur Bereitung seines Hydrochlorids bewährte sich die Vorschrift von Klages[4]) und Curtius, Welde[5]) bestens. Aus 1000 g Formaldehydlösung, 360 g Ammoniumchlorid und 440 g Natriumcyanid wurden bei guter Kühlung im Einklange mit den Angaben von Klages 250—300 g Methylenamino-acetonitril erhalten, und hieraus etwa 430 g Glykokollester-hydrochlorid.

Zur Hydantoinbereitung wurde eine Lösung von 40 g Glykokollester-hydrochlorid in 80 ccm Wasser bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 30 g Kaliumcyanat in 90 ccm Wasser versetzt. Beim Umrühren und Kühlen schieden sich 31,5 g Hydantoinsäureester ab, aus dessen Lösung in 100 ccm 25 prozent. Salzsäure durch Eindampfen 24 g rohes Hydantoin erhalten wurde. Umkrystallisieren lieferte 20 g Reinprodukt, ber. 28,9. Die Ausbeute stieg auf 24 g reines Hydantoin, wenn die Mutterlauge vom Hydantoinsäureester eingedampft, der Rückstand mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure abgeraucht, und die hierbei erhaltenen 5 g Rohprodukt umkrystallisiert wurden.

Darstellung von Hydantoin über Amino-acetonitril-sulfat

Die Bereitung von Hydantoin nach Harries und Weiss besitzt den Mangel, daß die Herstellung von Glykokollester-hydrochlorid aus Methylenamino-acetonitril viel Alkohol verbraucht und deswegen auch

[1]) Dargestellt nach H. Müller, Ann. Chem. **131**, 351 (1864) und Hesse, vgl. Beilstein, 4. Aufl., II, 589.

[2]) L. Henry, Bull. [3] **4**, 402 (1890). Die neuere Veröffentlichung von H. A. Lubs, S. F. Acree, Chem. Zentralbl. **1921**, III, 863 bietet nichts Neues.

[3]) C. Harries, M. Weiss, Ber. **33**, 3418 (1900); Ann. Chem. **327**, 355 (1903); **361**, 71 (1908).

[4]) A. Klages, Ber. **36**, 1508 (1903).

[5]) Th. Curtius, E. Welde, Ber. **43**, 868 (1910).

umständlich ist. Vorteilhafter ist es, das Methylenamino-acetonitril in Aminoacetonitril-hydrosulfat überzuführen, dies mit Kaliumcyanat umzusetzen, wobei zur völligen Absättigung der Schwefelsäure $^1/_2$ Mol. Natriumcarbonat beigemischt wird, den Acetonitril-harnstoff[1]) zu verseifen und zum Hydantoin zusammenzuschließen. Auf diese Weise erhält man 200 g Hydantoin für kaum 17.— ℳ Materialverbrauch, während im Handel 400.— ℳ verlangt werden.

Bei Verarbeitung von 1 kg Formol wurden 280—300 g Methylenamino-acetonitril erhalten. Bei Umsetzung mit Schwefelsäure und Alkohol[2]) entstanden daraus 425 g Aminoacetonitril-hydrosulfat, während Klages bei Verarbeitung kleinerer Mengen und durch Zusatz von Äther eine wesentlich höhere Ausbeute erreichte. Diese 425 g wurden nach und nach in eine gekühlte Lösung von 130 g entwässertem Natriumcarbonat in 750 ccm Wasser gegeben, und diese Lösung in etwa $^3/_4$ Stunde zu einer filtrierten Lösung von 250 g technischem Kaliumcyanat in 750 ccm Wasser unter Vermeidung starker Belichtung getropft. Die Mischung blieb 1 Stunde im Dunkeln stehen und wurde dann in einem großen Fraktionierkolben aus einem Wasserbade von höchstens 70° bei Unterdruck auf etwa 600 ccm eingeengt. Unter Umschütteln wurden langsam 600 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, und die Lösung 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde bei Unterdruck zur Trockne eingedampft, der Rückstand zwecks Entwässerung zweimal mit je 20 ccm entwässertem Alkohol abgeraucht, und die 700 g Salzmasse im Extraktionsapparate mit Alkohol ausgezogen. Aus den Auszügen krystallisierten rund 245 g rohes Hydantoin, das durch unorganische Salze stark verunreinigt war. Es wurde in mehreren Portionen aus Eisessig umkrystallisiert, wobei 175 g Hydantoin vom Schmp. 207—210° erhalten wurden. Wie bemerkt, kann die Ausbeute durch Aufarbeiten der Mutterlauge verbessert werden.

Am ersten Tage kommt man bis zum Fällen des Aminoacetonitril-sulfats, am zweiten bis zur Hydantoinbildung; am dritten wird eingedampft und mit dem Ausziehen mit Alkohol begonnen; das dauert je nach der Wirksamkeit des Apparats

---

[1]) I. R. Bailey, Chem. Zentralbl. **1903**, I, 90. Acetonitril-harnstoff läßt sich durch Eindampfen der oben beschriebenen Lösung leicht in beliebiger Menge gewinnen.

[2]) A. Klages, Ber. **36**, 1511 (1903).

einige Tage, bis alles herausgelöst ist; und dann wird umkrystallisiert.

Über die Löslichkeiten von Hydantoin wurde festgestellt: sehr leicht löslich in heißem Wasser; reichlich in kaltem Wasser, Methyl-, Äthylalkohol (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 5); wenig in Chloroform, Benzol, Essigester; kaum in Äther, Petroläther. Zum Umkrystallisieren sei Eisessig empfohlen; Hydantoin löst sich in etwa 10 Teilen siedendem Eisessig und krystallisiert beim Abkühlen zu rund $^9/_{10}$ aus.

3-Methyl-hydantoin

3-Methyl-hydantoin wurde in neuerer Zeit wohl meist durch Reduktion von 3-Methyl-allantoin mit Jodwasserstoff bereitet. Da, wie gezeigt, Hydantoin vorteilhaft synthetisch hergestellt werden kann, wurde seine Methylierung geprüft. Statt Jodmethyl[1]) benutzten wir Dimethylsulfat.

5 g reines Hydantoin wurde mit 50 ccm 10-prozent. Natronlauge und 9,5 g Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis die Ölschicht verschwunden war. Am nächsten Tage wurde mit Salzsäure stark angesäuert und in einem $^1/_2$ Liter-Destillierkolben auf dem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft. Zur Trocknung wurde der Rückstand in gleicher Weise zweimal mit je 10 ccm Alkohol abgeraucht. Der trockene Rückstand wurde im Kolben selbst mit 100 ccm entwässertem Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrate krystallisierten 3,3 g fast reines 3-Methyl-hydantoin. Umkrystallisiert wurde aus Aceton. Schöne, kleine Prismen, mit rechteckig angesetzter Endfläche. Schmp. 182° (k. Th.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, außer Äther und Petroläther.

5,5-Dimethyl-hydantoin

5,5-Dimethyl-hydantoin ist noch nicht besonders eingehend untersucht worden. Entdeckt wurde es bei Eintropfen von Salzsäure in ein Gemisch von Aceton und cyanathaltigem Kaliumcyanid.[2]) Angaben über die Ausbeute fehlen. Wie wir fanden, und wie bei dem eigenartigen und komplizierten Umsetzungsverlaufe verständlich ist, ist sie sehr gering; ebenso wie bei der entsprechenden Darstellung von 5-Methyl-

---

[1]) A. P. N. Franchimont, E. A. Klobbie, Rec. 8, 289 (1889).
[2]) Fr. Urech, Ann. Chem. 164, 264 (1872).

hydantoin aus Acetaldehyd, was Andreasch feststellte.[1]) So erhielten wir 0,8 g Dimethyl-hydantoin aus 12 g Aceton, 9 g Kaliumcyanat und 15 g Natriumcyanid.

Ein befriedigender Weg zur Gewinnung von 5,5-Dimethyl-hydantoin wurde erst gefunden, als die Umsetzung stufenweise durchgeführt wurde. Zunächst wurde aus Aceton, Ammoniumsulfat und Natriumcyanid α-Amino-isobuttersäure-nitril hergestellt. Sein salzsaures Salz wurde mit Kaliumcyanat umgesetzt zu [α-Cyanisopropyl]-harnstoff; und dieser wurde mit Salzsäure verseift und zum Dimethylhydantoin zusammengeschlossen. Zunächst seien die einzelnen Zwischenprodukte näher beschrieben, und dann eine bequeme Vorschrift zur Darstellung von 5,5-Dimethyl-hydantoin gegeben.

Nicht zu empfehlen ist der Weg, 5,5-Dimethyl-hydantoin durch Umsetzen von Acetoncyanhydrin mit Harnstoff zu erhalten. Wir verschmolzen 8 g Acetoncyanhydrin mit 6 g Harnstoff im Kölbchen während $^1/_2$ Stunde bei 80°. Die Schmelze wurde mit 30 ccm halbkonzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht. Durch Ausziehen des Rückstandes mit Äther wurde sehr wenig 5,5-Dimethyl-hydantoin erhalten, so daß seine Erkennung eben möglich war. Schmp. 175° (k. Th.). Erhöhung der Schmelztemperatur auf 100° verhinderte die Bildung völlig.

α-Amino-isobuttersäure-nitril

Das eben genannte Nitril kann man aus Acetoncyanhydrin und Ammoniak gewinnen.[2]) Um ein Arbeiten mit freiem Cyanwasserstoff und zugleich ein Arbeiten in zwei Stufen zu vermeiden, setzt man Aceton mit Ammoniumsulfat und Natriumcyanid um und erhält das Aminonitril unmittelbar.[3]) Nur müssen dabei bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Wir empfehlen folgende Arbeitsweise.

In einer Flasche mit Patentverschluß wird eine warm bereitete und dann gut abgekühlte Lösung von 54 g Natriumcyanid in 250 ccm Wasser mit 73 g Ammoniumsulfat und 58 g Aceton versetzt, und das Gemisch unter gelegentlichem Umschütteln zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Wir empfehlen nicht, was auch möglich ist, die Umsetzung in 2 Stunden bei 70—80° vor sich gehen zu lassen, weil man dabei ein viel weniger reines und zu spontaner Zersetzung

---

[1]) R. Andreasch, Monatsh. **23**, 803 (1912).

[2]) F. Tiemann, L. Friedländer, Ber. **14**, 1971 (1881).

[3]) Vgl. R. Jay, Th. Curtius, Ber. **27**, 59 (1894); Wl. Gulewitsch, Th. Wasmus, Ber. **39**, 1184 (1906).

neigendes Produkt erhält.[1]) Das abgeschiedene Natriumsulfat wird abgesogen und mit je 10 ccm Alkohol und Äther gewaschen. Durch nochmaliges Filtrieren wird der Rest Natriumsulfat, der durch die Waschflüssigkeit und durch Kühlung mit Eis zur Abscheidung gebracht wird, entfernt. Nun wird die tief braunrote, ölige Flüssigkeit mehrfach reichlich mit Äther ausgezogen, wobei 5—10 maliges Auszichen nötig ist. Die Ätherauszüge lassen nach Entwässern mit Natriumsulfat beim Eindampfen 65 g α-Amino-isobuttersäure-nitril als rotbraunes Rohprodukt, d. h. 77% der ber. Menge. Durch Destillieren bei Unterdruck werden 55 g reines hellgelbliches Produkt als dicke Flüssigkeit erhalten. Sdp. 55—60° bei 20 mm.

Salzsaures Salz. Zu 50 g Amino-isobuttersäure-nitril, das sich in einem durch Eis gekühlten und mit einem durchlochten Uhrglase bedeckten 500 ccm-Becherglase befindet, tropft 100 g alkoholische Chlorwasserstofflösung von etwa 30% HCl-Gehalt. Der dicke, weiße Krystallbrei wird bis zum nächsten Tage im Eisschranke aufbewahrt, abgesogen und mit kaltem Alkohol gewaschen. So erhält man 45—50 g reines Hydrochlorid. Durch Eindampfen des Filtrats bei niederer Temperatur und Unterdruck oder Ausfällen mit Äther können noch 12—15 g minder reines Nachprodukt erhalten werden. Krystallblättchen meist von rechteckigem Umrisse. Zers.-Beginn 175° (k. Th.), also wesentlich höher, als Gulewitsch und Wasmus (144—146°) angeben.

0,1034 g gaben 20,8 ccm N (17°, 756 mm, 50% KOH).
0,0848 g „ 17,3 ccm N (21°, 756 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_4H_9N_2Cl$:		Gefunden:	
N	23,2	23,5	23,5 %

Es empfiehlt sich nicht, das Hydrochlorid durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Amino-isobuttersäure-nitril herzustellen; denn dabei kann eine Temperaturerhöhung nicht ausreichend zurückgedrängt werden, die zu teilweiser Verseifung des Nitrils führt; zweistündiges Kochen verseift völlig, wie aus der abgeschiedenen Menge Ammoniumchlorid gefolgert wurde. Wir erhielten aus 30 g Aminonitril mittels Einleitens von Chlorwasserstoff nur 20 g Hydrochlorid.

[1]) Über die verschiedene Beständigkeit der Aminonitrile vgl. Wl. Gulewitsch, Th. Wasmus, Ber. 39, 1182 (1906).

Amino-isobuttersäure-hydrochlorid wurde nach Tiemann und Friedländer[1]) hergestellt. 140 g Amino-isobuttersäure-nitril blieb mit 330 g konzentrierter Salzsäure über Nacht stehen. Dann wurde mit Wasser auf das Doppelte verdünnt und 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der auf dem Wasserbade erhaltene Abdampfungsrückstand lieferte durch Ausziehen mit 300 g entwässertem Alkohol 160 g Ausbeute, d. h. zwei Drittel der ber. Menge. Aus Wasser rechteckige Täfelchen, an denen häufig zwei gegenüberliegende Ecken abgeschrägt waren. Zers.-Pkt. 236—237° (k. Th.). N ber. 10,0%; gef. 9,7 und 10,0%. Leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol.

[α-Cyan-isopropyl]-harnstoff

Versuche, den Stoff aus Acetoncyanhydrin und Harnstoff zu erhalten, schlugen fehl; dagegen wurde er bequem aus Amino-isobuttersäurenitril-hydrochlorid und Kaliumcyanat gewonnen.

Eine kalt bereitete Lösung von 20 g Amino-isobuttersäurenitril-hydrochlorid in 40 ccm Wasser wurde mit einer filtrierten Lösung von 15 g technischem Kaliumcyanat in 45 ccm Wasser bei niederer Temperatur gemischt, und das Gemisch auf dem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft. Der Rückstand wurde durch Abrauchen mit 10 ccm Alkohol entwässert und dann mit 50 ccm Alkohol ausgekocht. Das Filtrat gab nach Ätherzusatz oder nach dem Einengen 16,5 g Ausbeute, ber. 21 g. Vierseitige Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche. Schmp. 157° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1593 g gaben 0,2741 g CO_2 und 0,1052 g H_2O.
0,1683 g „ 49,1 ccm N (19,5°, 747 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_5H_9ON_3$:		Gefunden:
C	47,2	46,9%
H	7,1	7,4 „
N	33,1	32,7 „

Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Wasser; leicht in Methylalkohol; weniger in Chloroform, Petroläther; wenig in Äther. Zum Umkrystallisieren eignet sich Methylalkohol.

5,5-Dimethyl-hydantoin

A. Aus Amino-isobuttersäure-hydrochlorid. Lösungen von 25 g Amino-isobuttersäure-hydrochlorid in 50 ccm Wasser und von 15 g Kaliumcyanat in 50 ccm Wasser wurden

[1]) F. Tiemann, L. Friedländer, Ber. 14, 1971 (1881).

bei Zimmertemperatur vereint und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abkühlen vom Kaliumchlorid abgesogen. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade blieb 18 g Rohprodukt, das beim Krystallisieren aus Alkohol 15 g reines 5,5-Dimethyl-hydantoin lieferte.

Zur Darstellung ist die folgende Vorschrift bequemer, da sie die Verseifung des Nitrils mit dem Ringschluß zum Hydantoin vereint. Ein besonderer Versuch zeigte, daß Cyanisopropyl-harnstoff mit starker Salzsäure bei $^1/_2$ stündigem Kochen quantitativ in Dimethylhydantoin übergeht.

B. Aus Amino-isobuttersäurenitril-hydrochlorid. Gekühlte Lösungen von 40 g Amino-isobuttersäurenitril-hydrochlorid in 80 ccm Wasser und von 30 g Kaliumcyanat in 120 ccm Wasser wurden langsam gemischt, wobei nur wenig Gasblasen auftraten. Die Lösung wurde in einem $^1/_2$ Liter-Destillierkolben bei Unterdruck auf dem Wasserbade fast völlig eingedampft. Der Rückstand wurde mit 150 ccm 25 prozent. Salzsäure $^1/_2$ Stunde im Kochen gehalten. Nach völligem Abkühlen wurden 25 g Kaliumchlorid, das von Ammoniumchlorid fast frei war, abgesogen, und das Filtrat wieder bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Durch zweimaliges Abrauchen mit je 10 ccm Alkohol wurde entwässert und dann mit 100 ccm Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrate von den zurückbleibenden 15 g Ammoniumchlorid krystallisierten nach Einengen 31 g 5,5-Dimethyl-hydantoin; ber. 42,6 g. Schmelzpunkt 175° (k. Th.).

Sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig, Essigester, Alkohol; weniger in Benzol, Chloroform, Methylalkohol; noch weniger in Äther; kaum in Petroläther. Aus Alkohol krystallisieren große, glasglänzende Prismen mit domatischer oder gerader Endigung. Beim Eindunsten einer Lösung in Chloroform bleibt ein schneeiges Polster, schön gleichmäßiger Nädelchen. Aus Äther kommen schöne, durcheinandergewachsene, zugespitzte Nädelchen. Sublimation ist möglich, wenn Sand zugemischt wird; doch sind Verluste durch Zersetzung nicht zu vermeiden, die sich beim Arbeiten im Vakuum wohl stark vermindern ließen.

3,5,5-Trimethyl-hydantoin

Das eben genannte Trimethyl-hydantoin war zuerst durch Entschwefeln des entsprechenden Thiohydantoins bereitet worden.[1]) Wir gewannen es leicht durch Methylieren von 5,5-Dimethyl-hydantoin.

A. Mit Diazomethan. Die Umsetzung verlief sehr lebhaft. Aus 2 g wurden 2,3 g Rohprodukt erhalten, das aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurde. Beiderseits zugespitzte, sechsseitige Prismen. Schmp. 148° (k. Th.). Leicht löslich in Wasser und in üblichen organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther.

B. Mit Dimethylsulfat. 6 g Dimethyl-hydantoin wurden mit 50 ccm 10 prozent. Natronlauge und 10 g frisch destilliertem Dimethylsulfat bis zum Verbrauche des letzteren geschüttelt. Am nächsten Tage wurde mit Salzsäure angesäuert und bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde nach zweimaligem Abrauchen mit Alkohol mittels 50 ccm Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrate krystallisierte Trimethyl-hydantoin. Ausbeute unter Aufarbeiten der Mutterlauge 4 g. Dies Präparat war mit dem obigen gleich.

1-Acetyl-5,5-dimethyl-hydantoin

5,5-Dimethyl-hydantoin nimmt beim Acetylieren ein Acetyl auf, das an die minder azide Stelle eintritt. Bewiesen wurde das durch Methylieren, wobei das Methyl an die einzig freie Stelle, nämlich nach 3, treten muß, und Verseifen zu dem eben beschriebenen 3,5,5-Trimethyl-hydantoin. Bemerkt sei, daß wir nur ein Acetyl einführen konnten, während Hydantoin selbst zur Aufnahme eines zweiten Acetyls fähig ist, von denen das in 3 allerdings locker sitzt.[2])

Eine Lösung von 5 g 5,5-Dimethyl-hydantoin in 32 g Essigsäureanhydrid wurde eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Das aus der stark eingeengten Lösung beim Kühlen krystallisierende Rohprodukt wurde aus Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 4 g. Feine, durchsichtige, sechsseitige Prismen mit gerader oder domatischer Endigung. Schmp. 192° (k. Th.).

0,1254 g gaben 0,2267 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.
0,1230 g „ 18,0 ccm N (23°, 750 mm, 50% KOH).

[1]) I. R. Bailey, C. P. Randolph, Ber. 41, 2504 (1908).
[2]) L. Siemonsen, Ann. Chem. 333, 129 (1904).

Berechnet für $C_7H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
C	49,4	49,3 %
H	5,9	5,9 „
N	16,5	16,6 „

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigester; wenig in Chloroform; kaum in Petroläther.

Zur Prüfung, ob bei der Acetylierung zunächst eine Diacetylverbindung entsteht, die erst beim Aufarbeiten und Umkrystallisieren das eine Acetyl verliert, wurde ein Rohprodukt, wie es aus Essigsäureanhydrid krystallisiert, analysiert. Eine Stickstoffbestimmung ergab 16,9% N, während eine Diacetylverbindung 13,2% verlangt.

Verseifung erlitt die Acetylverbindung nicht durch Alkohol bei $^1/_2$ stündiger Kochdauer. Mit Natriumhydroxyd wurde glatt 5,5-Dimethyl-hydantoin zurückerhalten.

1-Acetyl-3,5,5-trimethyl-hydantoin

Die eben beschriebene Acetylverbindung hielt das Acetyl ebenso wie kochendem Alkohol gegenüber auch bei Einwirkung von Diazomethan fest, was im Einklange mit der Herzigschen Regel[1]) steht.

1 g 1-Acetyl-5,5-dimethyl-hydantoin wurde mit Diazomethan methyliert. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,8 g. Feine, verwachsene, spitze Nädelchen. Schmp. 99—100° (k. Th.). Sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln; wenig in Äther; kaum in Petroläther. Es sublimierte zu sehr langen, feinen Nädelchen.

0,1364 g gaben 0,2608 g CO_2 und 0,0837 g H_2O.
0,1097 g „ 14,5 ccm N (18°, 757 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_8H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
C	52,2	52,1 %
H	6,5	6,9 „
N	15,2	15,4 „

Verseifung mit Natriumhydroxyd lieferte aus 0,5 g 0,3 g 3,5,5-Trimethyl-hydantoin, Schmp. 148° (k. Th.).

Eine Benzoylverbindung des 5,5-Dimethyl-hydantoins herzustellen, glückte trotz wiederholter Bemühungen nicht. Unter

[1]) I. Herzig, I. Tichatschek, Ber. 39, 268, 1557 (1906).

verschiedenen Bedingungen wurde mit Benzoesäureanhydrid verschmolzen, aber nur das unveränderte Dimethyl-hydantoin zurückerhalten.

1-Nitro-3,5,5-trimethyl-hydantoin

Der eben genannte Stoff entstand beim Nitrieren von 3,5,5-Trimethyl-hydantoin. Da er sich ferner aus Nitro 5,5-dimethyl-hydantoin beim Methylieren bildet, muß in diesem letzteren die Nitrogruppe ebenfalls in 1 stehen.

A. Aus Trimethyl-hydantoin. Eine Lösung von 1 g 3,5,5-Trimethyl-hydantoin in 5 g hochprozentiger, aber von Stickoxyden möglichst befreiter Salpetersäure wurde auf dem Wasserbade etwa auf die Hälfte eingedampft. Beim Kühlen und Zugabe von Eisstückchen krystallisierte 1,1 g Nitroverbindung aus; ber. 1,3 g. Umkrystallisiert wurde aus Äther oder Alkohol. Flache Prismen mit schräger oder domatischer Endigung. Schmp. 115—116° (k. Th.) ohne Zers.

0,1179 g gaben 0,1661 g CO_2 und 0,0516 g H_2O.
0,0920 g „ 18,5 ccm N (18°, 757 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_6H_9O_4N_3$:		Gefunden:
C	38,5	38,4 %
H	4,8	4,9 „
N	22,5	22,9 „

Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; leicht in Äther und heißem Wasser; kaum in kaltem Wasser, Petroläther.

B. Aus Nitro-dimethyl-hydantoin. 1-Nitro-5,5-dimethyl-hydantoin wurde aus Dimethyl-hydantoin und hochprozentiger Salpetersäure in der eben beschriebenen Weise hergestellt. Feine Prismen. Schmp. 142° (k. Th.) ohne Zers., im Einklange mit den Angaben von Franchimont und Klobbie.[1]) Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester, Äther; leicht in Alkohol; sehr wenig in Benzol und kaltem Wasser.

Mit Diazomethan erfolgte heftige Umsetzung. Umkrystallisiert wurde aus Äther. Das Produkt war mit dem aus A erhaltenen gleich.

---

[1]) A. P. N. Franchimont, E. A. Klobbie, Rec. 7, 240 (1888).

Auf eine Beziehung der Schmelzpunkte der Nitroverbindungen zu denen der Hydantoine sei hingewiesen. In der Dimethylreihe schmilzt die Nitroverbindung um 34° niedriger als das Dimethyl-hydantoin. In der Trimethylreihe beträgt der Unterschied 32°, also etwa ebensoviel.

1,3-Dichlor-5,5-dimethyl-hydantoin

Das N,N'-Dichlorid des 5,5-Dimethyl-hydantoins wurde als Analogon des entsprechenden Dichlorids vom Hydantoin selbst[1]) hergestellt.

In eine auf 8—10° abgekühlte wäßrige Lösung von 3 g 5,5-Dimethyl-hydantoin wurde Chlor geleitet, bis sich die flockige Ausscheidung nicht mehr vermehrte. Das dauerte $1^1/_2$ bis 3 Stunden. Dann wurde scharf abgesogen, mit etwas Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das an und für sich reine Rohprodukt kann durch Lösen in wenig Chloroform bei Zimmertemperatur und Eindunsten im Vakuumexsiccator umkrystallisiert werden. Vierseitige zugespitzte Prismen. Schmp. 132° (k. Th.) ohne Zers.; erst bei 250° dunkelte die Probe.

0,1344 g gaben 0,1520 g CO_2 und 0,0370 g H_2O.
0,0908 g „ 11,5 ccm N (18°, 760 mm, 23% KOH).
0,2074 g „ 0,3054 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_6O_2N_2Cl_2$:		Gefunden:
C	30,5	30,8 %
H	3,1	3,1 „
N	14,2	14,6 „
Cl	36,0	36,4 „

In organischen Lösungsmitteln löst sich der Stoff schon bei Zimmertemperatur leicht; in Wasser, auch warmem, sehr wenig; noch weniger in Petroläther. Die kochende wäßrige Lösung riecht — als Zeichen einer Hydrolyse — nach unterchloriger Säure. Kochender Alkohol[2]) reduziert schnell zu Dimethyl-hydantoin. Ebenso wird das positive Chlor durch Kaliumjodid leicht herausgenommen, zumal wenn starke Kaliumjodidlösung genommen wird. Das wurde quantitativ verfolgt.

---

[1]) C. Harries, M. Weiss, Ann. Chem. **327**, 380 (1903); L. Siemonsen, Ann. Chem. **333**, 404 (1904).

[2]) H. Biltz, O. Behrens, Ber. **43**, 1985 (1910).

0,1281 g verbrauchten 25,9 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung.
0,1094 g „ 22,4 ccm.

Berechnet für $C_5H_8O_2N_2Cl_2$:		Gefunden:	
Cl	36,0	35,8	36,2 %

5-Methyl-5-äthyl-hydantoin

Die im vorigen Kapitel niedergelegten Erfahrungen konnten ohne weiteres auf Methyl-äthyl-keton übertragen werden, wodurch 5-Methyl-5-äthyl-hydantoin leicht zugänglich wird.

α-Amino-methyl-äthyl-essigsäurenitril

Genau nach der obigen Vorschrift wurden 72 g Methyl-äthyl-keton, 54 g Natriumcyanid und 73 g Ammoniumsulfat bei Zimmertemperatur umgesetzt. Nach Entfernung der Hauptmenge Sulfat wurde ausgeäthert, und der Abdampfungsrückstand des Ätherauszuges bei Unterdruck destilliert. $Sdp._{14}$ 68°; $Sdp._{20}$ 72°. Farbloses Öl. Ausbeute 50 g. Dichte ungefähr 0,9.

0,1032 g gaben 0,2320 g CO_2 und 0,0961 g H_2O.
0,1636 g „ 40,4 ccm N (18°, 751 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_5H_{10}N_2$:		Gefunden:
C	61,2	61,3 %
H	10,2	10,4 „
N	28,6	28,6 „

Salzsaures Salz. 50 g Nitril wurden durch Zutropfen von 100 ccm alkoholischer Chlorwasserstofflösung in der beschriebenen Weise in das Hydrochlorid übergeführt. Trotz guter Kühlung ließ sich die Bildung von etwas Ammoniumchlorid (5 g) nicht vermeiden. Aus dem Filtrate schieden sich in einigen Tagen 45 g fast reines Hydrochlorid aus. Farblose, schimmernde Blättchen von unscharfem Umrisse. Zers.-Pkt. 110 bis 115° unscharf. Leicht löslich in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln.

0,0868 g gaben 15,95 ccm N (18°, 752 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_5H_{10}N_2$, HCl:		Gefunden:
N	20,8	20,9 %

Methyl-äthyl-ureido-acetonitril

Abgekühlte Lösungen von 40 g des eben beschriebenen salzsauren Salzes in 80 ccm Wasser und von 30 g Kaliumcyanat in 120 ccm Wasser wurden gemischt. Am nächsten Tage

wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mehrfach mit entwässertem Alkohol ausgezogen. 27 g Rohprodukt. Umkrystallisiert wurde aus Methyl- oder Äthylalkohol: vierseitige Prismen mit schräger Endigung. Aus alkoholischer Lösung fiel mit Äther eine feinkrystalline Abscheidung. Schmp. 142—143° (k. Th.). In den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, außer in Äther, Petroläther.

0,1083 g gaben 0,2039 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{11}ON_3$:		Gefunden:
C	51,1	51,3 %
H	7,8	8,1 „

5-Methyl-5-äthyl-hydantoin

Der Ringschluß zum Hydantoin erfolgte bei Abrauchen mit der dreifachen Menge 25-prozent. Salzsäure auf dem Wasserbade fast quantitativ. Ohne Isolierung des Harnstoffs wurde es aus dem Hydrochlorid mit 45—50% Ausbeute erhalten. Aus Methylalkohol schöne, große, anscheinend vierseitige Prismen mit schräger Endfläche. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Äther und Petroläther. Schmp. 149° (k. Th.). Der Schmelzpunkt blieb, als eine reine Probe unter Zumischung von Sand vorsichtig sublimiert und dann noch einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde.

0,1248 g gaben 0,2334 g CO_2 und 0,0790 g H_2O.
0,1246 g „ 22,1 ccm N (18°, 744 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_6H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
C	50,7	51,1 %
H	7,0	7,1 „
N	19,7	20,0 „

Dasselbe Methyl-äthyl-hydantoin wurde von Ciamician und Silber[1]) aus Methyl-äthyl-keton und verdünnter Blausäure durch zweijähriges Belichten hergestellt. Schmp. 146°. Ein Schmp. 141° wird von Einhorn[2]) erwähnt.

5,5-Diäthyl-hydantoin

Die Verarbeitung von Diäthylketon verlief auf dem angegebenen Wege ebenfalls glatt.

---

[1]) G. Ciamician, P. Silber, Ber. 47, 1813 (1914).
[2]) A. Einhorn, Chem. Zentralbl. 1916, I, 195.

α-Amino-diäthyl-essigsäure-nitril

Aus 86 g Diäthylketon, 54 g Natriumcyanid und 73 g Ammoniumsulfat wurden 50 g Nitril erhalten. $Sdp._{12}$ 78°; $Sdp._{15}$ 81°.

0,1254 g gaben 0,2955 g CO_2 und 0,1192 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2$:		Gefunden:
C	64,3	64,3 %
H	10,7	10,6 „

Salzsaures Salz. 25 g Nitril wurden mit 50 ccm alkoholischer Chlorwasserstofflösung umgesetzt; da sich aus dieser Lösung nur etwa 1 g ausschied, wurde auf dem Wasserbade eingeengt, worauf die Krystallisation erfolgte. Ausbeute 20 g. Blättchen von wechselndem Umrisse. Sintern von 140°, Zers.-Punkt 155° (k. Th.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Äther und Kohlenwasserstoffen.

0,1094 g gaben 18,6 ccm N (18°, 750 mm, 23 % KOH).

Berechnet für $C_6H_{12}N_2$, HCl:		Gefunden:
N	18,9	19,3 %

Diäthyl-ureido-acetonitril

Gekühlte Lösungen von 20 g Kaliumcyanat in 80 ccm Wasser und von 20 g Hydrochlorid in 40 ccm Wasser wurden gemischt. Dann wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mehrfach mit Alkohol ausgezogen. Aus der eingeengten alkoholischen Lösung schieden sich auf Zusatz von Äther 9 g Rohprodukt ab. Umkrystallisiert wurde aus Methylalkohol. Feine Nädelchen. Schmp. 255° (k. Th.) unter Zersetzung.

0,1034 g gaben 25,0 ccm N (18°, 741 mm, 23 % KOH).

Berechnet für $C_7H_{13}ON_3$:		Gefunden:
N	27,1	27,1 %

Der Stoff löste sich in Alkohol, Eisessig, Essigester leicht; kaum in Äther, Petroläther.

5,5-Diäthyl-hydantoin[1])

Der Ringschluß des Harnstoffs zum Hydantoin erfolgte fast quantitativ; aus 10 g Hydrochlorid des Nitrils wurden ohne

[1]) 5,5-Diäthyl-hydantoin wurde in einem Patente A. Eichhorn, Chem. Zentralbl. 1916, I, 195, erwähnt.

Isolierung des Harnstoffs 3—4 g Hydantoin erhalten. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Derbe, vierseitige, domatisch endigende Prismen. Schmp. 166° (k. Th.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Äther und Petroläther.

0,1002 g gaben 15,9 ccm N (18°, 741 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_7H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	17,9	17,8 %

5,5-Diäthyl-hydantoin war von Errera[1]) aus Diäthyl-cyanacetamid und Hypobromit weniger bequem hergestellt worden; sein Präparat zeigte gleichen Schmelzpunkt.

Einige Versuche mit halbaromatischen Ketonen, wie Acetophenon, Äthylphenyl-keton und mit Benzophenon zeigten, daß das Verfahren auch bei ihnen zum Ziele führt; doch wurde von der Ausarbeitung von Arbeitsvorschriften, die zu befriedigender Ausbeute führen, abgesehen.

1-Methyl-hydantoin

α-Methylamino-acetonitril

Der Stoff wurde im wesentlichen nach den Angaben von Heimrod[2]) hergestellt. Die Ausbeute ist vortrefflich, wenn auf einige Einzelheiten, die im folgenden mitgeteilt seien, geachtet wird; sonst ist sie leicht sehr unbefriedigend.

34 g Methylammoniumchlorid wurden in 68 g Formaldehydlösung bei Zimmertemperatur gelöst. Die Lösung wurde auf annähernd 0° abgekühlt und nach und nach mit einer ebenfalls stark gekühlten Lösung von 25 g Natriumcyanid (nicht mehr) in 50 ccm Wasser versetzt. Etwa abgeschiedenes Natriumcyanid wurde nicht wieder in Lösung gebracht. Schon nach wenigen Minuten begann das Umsetzungsprodukt sich ölig abzuscheiden, wobei weiter gut zu kühlen ist. Nach $^1/_2$ Stunde wurde die Ölschicht abgetrennt und mit Äther verdünnt. Die wäßrige Schicht blieb zur Vollendung der Umsetzung bis zum folgenden Tage stehen, wurde dann mit 10 g Natriumchlorid

---

[1]) G. Errera, Gazz. chim. **26**, I, 206 (1896).
[2]) G. W. Heimrod, Ber. **47**, 347 (1914).

versetzt und mehrfach ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbade von Äther befreit. Ausbeute 33,5 g statt 35 g. Eine weitere Reinigung des hellbräunlichen Öles erübrigt sich; sein Hydrochlorid ist rein weiß. Zur Darstellung von Sarkosin genügt es, das Rohnitril mit konzentrierter Salzsäure einige Stunden stehen zu lassen und im übrigen nach Heimrod zu verfahren.

Salzsaures Salz. Zu einer Lösung von 30 g Methylamino-acetonitril in 75 g Alkohol tropften in rascher Folge 50 ccm 30-proz. alkoholische Chlorwasserstofflösung. Währenddessen wurde mit Eis gekühlt. Verdünnung mit Alkohol und gute Kühlung sind wichtig, weil die Umsetzung leicht zu lebhaft wird, und unreine Präparate entstehen, die sich nur schwer unter Verlust reinigen lassen. Etwa 5 Minuten nach Beendigung des Eintropfens wurde die Lösung einige Minuten auf dem Wasserbade angewärmt, dann wieder gekühlt und durch Anreiben der Wandung zur Krystallisation gebracht. Farblose, fast zentimeterlange, vierseitige, flache Prismen mit schräger Endigung. Ausbeute 35—40 g; ber. 45 g. Schmp. 104° (k. Th.).

0,1072 g gaben 25,1 ccm N (17°, 746 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_3H_7N_2Cl$:		Gefunden:
N	26,3	26,5 %

Das Salz löste sich in Wasser sehr leicht; löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Eisessig; sonst in organischen Lösungsmitteln wenig oder kaum. Es kann aus Alkohol umkrystallisiert werden.

N-[α-Cyanmethyl]-N-methyl-harnstoff

Gut gekühlte Lösungen von 10 g Methylamino-acetonitrilhydrochlorid in 20 ccm Wasser und von 12 g Kaliumcyanat in 36 ccm Wasser wurden nach und nach gemischt. Unter diesen Bedingungen erfolgte kaum Gasabgabe. Die Lösung wurde nun mittels Wasserbades auf etwa 30 ccm eingeengt, worauf über Nacht 9—10 g auskrystallisierten; ber. 10,6 g. Breite, meist etwas gelbstichige Prismen mit schräger Endfläche. Leicht löslich in Wasser; wenig in organischen Lösungsmitteln. Es kann aus Wasser bei Vermeidung höherer Temperatur umkrystallisiert werden. Bräunung bei etwa 180°; Zers.-Pkt. 212°.

0,0920 g gaben 29,9 ccm N (16°, 744 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_4H_7ON_3$:	Gefunden:
N 37,2	36,9 %

1-Methyl-hydantoin

Ein Gemisch von 3 g α-Cyanmethyl-α-methyl-harnstoff und 15 ccm konzentrierter Salzsäure wurde eine Stunde im Kochen gehalten, die Lösung dann zur Trockne gebracht, und der Rückstand mit 10 ccm entwässertem Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrate krystallisierten nach dem Einengen 2,7 g 1-Methyl-hydantoin als zentimeterlange, derbe, vierseitige Prismen mit spitzer Endigung. Schmp. 156—157° (k. Th.), d. h. ebenso wie Horbaczewsky[1]) angab. Die Analyse ergab C 41,9%, H 5,4%, N 24,8%; ber. 42.1%, H 5,3%, N 24,6%.

Nach diesem Verfahren wurden wiederholt größere Mengen hergestellt, wozu alles in allem 1 Tag ausreicht, wenn bei Herstellung des α-Methylamino-acetonitrils nicht bis zum nächsten Tage gewartet wurde, und die deshalb um etwa 10% geringere Ausbeute in Kauf genommen wurde. Die Umsetzung des salzsauren Salzes wurde im Destillierkolben vorgenommen, in dem die Lösung bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Der Rückstand wurde mit 250 ccm 25-prozent. Salzsäure unter Kühlung versetzt, worauf das sich bald abscheidende Kaliumchlorid abgesogen wurde. Das Filtrat wurde eine Stunde im Sieden gehalten und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der durch zweimaliges Abrauchen mit je 10 ccm Alkohol getrocknete Rückstand wurde mit 200 ccm Alkohol ausgekocht, und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. So wurden aus 75 g Methylammoniumchlorid 61 g Nitril, daraus 70 g Hydrochlorid und schließlich 57 g reines 1-Methyl-hydantoin gewonnen. Auf diese Weise ist 1-Methyl-hydantoin leicht zugänglich geworden.

1,3-Dimethyl-hydantoin

Das bisher nur beim Abbau von Harnsäureabkömmlingen erhaltene 1,3-Dimethyl-hydantoin[2]) entsteht glatt aus 1-Methyl-

---

[1]) J. Horbaczewsky, Monatsh. 8, 586 (1887).

[2]) H. Biltz, M. Heyn, Ber. 45, 1670 (1912).

hydantoin mit Diazomethan. Das hellgelbliche Öl destillierte unter 34 mm Druck bei etwa 174°, unter 20 mm Druck bei etwa 150°. Im Einklange mit früheren Angaben siedete es unter Atmosphärendruck bei 262° (Verfahren Siwoloboff).

1,5,5-Trimethyl-hydantoin

α-Methylamino-isobuttersäure-nitril

Eine Lösung von 10 g Natriumcyanid in 50 ccm Wasser wurde bei etwa 0° mit 14 g Methylammoniumchlorid und 12 g Aceton gemischt. Nach einem Tage wurde die homogen gewordene Lösung mit 5 g Natriumchlorid versetzt und mehrfach ausgeäthert. Ausbeute 19 g. Das Rohprodukt (Analyse I) war nicht rein; es enthielt Methylimino-dibuttersäure-nitril beigemengt. Es siedete bei 14 mm Druck zwischen 50 und 70°. Durch wiederholte Vakuumdestillation wurde ein Öl erhalten, das unter 20 mm Druck bei 59° siedete und annähernd rein war (Analyse II).

I. 0,2065 g gaben 0,4560 g CO_2 und 0,2067 g H_2O.
0,0496 g „ 11,4 ccm N (21°, 759 mm, 50% KOH).
II. 0,0570 g „ 0,1289 g CO_2 und 0,0452 g H_2O.

	Berechnet für $C_5H_{10}N_2$:	Gefunden: I.	II.
C	61,2	60,3	61,7 %
H	10,2	11,2	8,9 „
N	28,6	26,6	— „

Auf völlige Reinigung des Nitrils haben wir keine besondere Mühe verwendet, weil das Rohprodukt für die Weiterverarbeitung ausreichte, zumal, wenn bei seiner Bereitung anfangs sorgfältig gekühlt war.

Salzsaures Salz. Zu einer durch Eiswasser gekühlten Lösung von 15 g Methylamino-isobuttersäure-nitril in 35 g Alkohol wurden 50 g kalte, alkoholische Chlorwasserstofflösung getropft. Das Salz wurde abgesogen, und aus der Mutterlauge durch vorsichtiges Einengen der Rest gewonnen. Ausbeute 16—17 g; ber. 20 g. Es konnte aus Alkohol umkrystallisiert werden. Zers.-Pkt. 196°.

0,0965 g gaben 17,4 ccm N (20°, 754 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_5H_{11}N_2Cl$:	Gefunden:
N 20,8	20,8 %

Das Salz löste sich in Wasser sehr leicht; leicht in Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig; sonst weniger. Aus Alkohol krystallisierte es als dendritische Nadelgebilde.

N-[α-Cyan-isopropyl]-N-methyl-harnstoff

Eine gekühlte Lösung von 13 g Hydrochlorid in 25 ccm Wasser wurde in einigen Anteilen mit einer gekühlten Lösung von 10 g Kaliumcyanat in 30 ccm Wasser versetzt. Aus dieser Lösung krystallisierten nach Einengen auf die Hälfte 10 g N-[α-Cyan-isopropyl]-N-methyl-harnstoff als feine, zugespitzte Nädelchen. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Der Zersetzungspunkt lag bemerkenswert hoch, nämlich bei 305°. Die Verbrennung erforderte Sorgfalt, da leicht etwas Methan entweicht.

0,1242 g gaben 0,2307 g CO_2 und 0,0931 g H_2O.
0,1128 g „ 30,7 ccm N (19°, 754 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_6H_{11}ON_3$:		Gefunden:
C	51,1	50,7 %
H	7,8	8,4 „
N	29,8	30,9 „

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Wasser, Methylalkohol, Eisessig; leicht in Äthylalkohol, Phenol; weniger in Essigester, Aceton, Chloroform; kaum in Äther, Petroläther. Er kann aus wäßriger oder alkoholischer Lösung durch Äther gefällt werden.

1,5,5-Trimethyl-hydantoin

Ein Gemisch von 10 g N-Cyanisopropyl-N-methyl-harnstoff und 50 g 25-prozent. Salzsäure wurde eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Der bei Unterdruck erhaltene Abdampfungsrückstand wurde durch Abrauchen mit Alkohol getrocknet und mit entwässertem Alkohol ausgekocht. Der Abdampfungsrückstand dieses Auszuges wurde zweckmäßig bei Unterdruck destilliert, wobei schöne, farblose Nädelchen mit rechteckig angesetzter Endfläche erhalten wurden. Wurde nicht destilliert, so krystallisierte das Präparat nur schwer. Ausbeute 5,4 g.

0,1174 g gaben 0,2180 g CO_2 und 0,0691 g H_2O.
0,0894 g „ 15,5 ccm N (21°, 747 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_6H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
C	50,7	50,6 %
H	7,0	6,6 „
N	19,7	19,8 „

Der Stoff löste sich reichlich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester; wenig in Chloroform, Äther; kaum in Petroläther. Aus Alkohol krystallisierten derbe, sechsseitige Prismen.

Wenn es sich nicht um Gewinnung der Zwischenprodukte handelt, wird das salzsaure Salz des Methylamino-isobuttersäure-nitrils mit Kaliumcyanat in der beschriebenen Weise umgesetzt, die Lösung bei Unterdruck eingedampft, und der Rückstand sofort weiter mit Salzsäure verseift und zum Ringschlusse gebracht.

1,3,5,5-Tetramethyl-hydantoin

Das ebenfalls noch nicht bekannte Permethyl-hydantoin wurde aus der Trimethylverbindung leicht mit Diazomethan gewonnen. Aus 2 g entstand ebensoviel. Aus Äther krystallisierten derbe, sechsseitige Prismen. Schmp. 85° (k. Th.). Die Analyse erforderte Sorgfalt, da leicht Methan abgegeben wird.

0,1290 g gaben 0,2530 g CO_2 und 0,0919 g H_2O.
0,0943 g „ 14,8 ccm N (17°, 754 mm, 50 % KOH).

Berechnet für $C_7H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
C	53,8	53,5 %
H	7,7	8,0 „
N	18,0	18,4 „

Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; wenig in Petroläther.

1,5,5-Trimethyl-3-phenyl-hydantoin

In Stellung 3 phenylierte Hydantoine werden am einfachsten aus den freien α-Amino-fettsäurenitrilen mit Phenylisocyanat und Verseifung der dabei entstandenen Cyanacetyl-phenyl-harnstoffe erhalten. Als Beispiel sei folgende Umsetzung beschrieben.

N-[α-Cyan-isopropyl]-N-methyl-N′-phenyl-harnstoff. Eine Lösung von 9 g α-Methylamino-isobuttersäurenitril in 50 ccm entwässertem Benzol wurde mit 8 g Phenylisocyanat stark geschüttelt, bis ein dicker Krystallbrei entstanden war (1 Stunde). Unter Aufarbeitung der Mutterlauge wurden 13 g

erhalten. Aus Alkohol krystallisierten vierseitige Prismen mit Doma. Schmp. 118—120° (k. Th.).

0,1596 g gaben 25,8 ccm N (16°, 762 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_{12}H_{15}ON_3$:		Gefunden:
N	19,3	18,8%

Sehr leicht löslich in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Äther und Petroläther.

1,5,5-Trimethyl-3-phenyl-hydantoin. Die Umsetzung zum Hydantoin erfordert längere Kochdauer als sonst. Ein Gemisch von 5 g des eben beschriebenen Harnstoffs wurde mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluß im Sieden erhalten. Aus der Lösung krystallisierten nach Eingengen 3,5 g rein aus. Schön ausgebildete, dünne, anscheinend monokline Prismen von sechsseitigem Umrisse. Schmp. 98–100°.

0,1363 g gaben 15,3 ccm N (17°, 756 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	12,8	13,1%

Sehr leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol, Essigester löslich; leicht in Äther, Wasser, kaum in Petroläther.

1-Äthyl-hydantoin

Die Herstellung von Äthyl-hydantoin hat uns mehrfach beschäftigt, bis wir den richtigen Weg fanden. Zunächst gingen wir von Glykolsäurenitril aus und setzten es mit Äthylamin um. Eine Lösung von 4 g Glykolsäurenitril in 4 g entwässertem Alkohol wurde zu einer Lösung von 4 g Äthylamin in 10 g entwässertem Alkohol getropft. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß wurde mit Salzsäure angesäuert, eingedampft, und durch Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol 1 g Äthylamino-acetonitril erhalten. Die Ausbeute wäre vielleicht durch längeres Stehenlassen des Gemisches vor dem Erhitzen zu verbessern gewesen; von solchen Versuchen wurde abgesehen, weil eine unmittelbare Synthese gefunden wurde.

Zur Bereitung von Äthylamino-acetonitril wurde anfangs die Vorschrift von Knoevenagel und Mercklin[1]) benutzt, nach der Natriumbisulfitlösung mit Formaldehyd und Äthylamin unter Zusatz von Natriumcyanid umgesetzt werden. Manchmal wurde so die angegebene Ausbeute von 13 g Äthylamino-acetonitril erhalten, häufig aber geringere, manchmal sehr geringe Ausbeuten. Inzwischen waren die oben mitgeteilten Erfahrungen bei Bereitung von Amino-isobuttersäurenitril gemacht, nämlich daß ein Zusatz von Natriumhydrosulfit sich erübrigt,

[1]) E. Knoevenagel, E. Mercklin, Ber. 37, 4092 (1904).

wenn Äthylammoniumchlorid genommen wird, und daß gute Kühlung bei der Mischung wichtig ist. Das führte zu folgender Arbeitsweise.

α-Äthylamino-acetonitril

Eine Lösung von 33 g Äthylammoniumchlorid in 54 g Formalin wurde unter sorgfältiger Kühlung durch Eis nach und nach mit einer gekühlten Lösung von 20 g Natriumcyanid in 40 ccm Wasser versetzt. Das sich abscheidende Öl konnte bald abgetrennt werden. Die wäßrige Lösung wurde am nächsten Tage mit Natriumchlorid versetzt und wiederholt ausgeäthert. Im ganzen wurden so 30 g rohes Nitril gewonnen, d. h. 90% der ber. Menge, und zwar heller und reiner als nach der Bisulfitvorschrift. Die Ausbeute war um etwa $^1/_5$ geringer, wenn sofort ausgeäthert wurde; ersichtlich geht die Umsetzung langsam erst über Nacht zu Ende. Das Rohprodukt destillierte bei 30 mm zwischen 75 und 90°. Nach mehrmaliger Destillation unter gleichem Drucke siedete es bei 85°, wie Knoevenagel und Mercklin angegeben hatten.

Durch Kochen seiner Lösung in starker Salzsäure und Eindampfen wurde es in Äthylglykokoll übergeführt, dessen salzsaures Salz auskrystallisierte. Schmp. 180° (k. Th.). Aus 6 g wurden 9 g erhalten.

Salzsaures Salz. Zu einer durch Eiswasser gut gekühlten Lösung von 30 g Äthylamino-acetonitril — das Rohprodukt genügt — in 75 g Alkohol wurden 50 ccm etwa 30-prozent. alkoholische Chlorwasserstofflösung getropft. Das Salz krystallisierte in schönen, einheitlichen Kryställchen rein aus. Feine, anscheinend vierseitige Prismen mit schräger Endigung. Ausbeute 21 g. Sintern von 125°; Bräunung und beginnende Zersetzung bei 150—160°.

0,1105 g gaben 22,3 ccm N (18°, 755 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_4H_9N_2Cl$:		Gefunden:
N	23,2	23,5 %

Das Salz löste sich sehr leicht in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, Wasser; sonst wenig.

N-Cyanmethyl-N-äthyl-harnstoff

Unter Kühlung wurde eine Lösung von 10 g des eben beschriebenen Hydrochlorids in 20 ccm Wasser nach und nach

mit einer Lösung von 12 g Kaliumcyanat in 36 ccm Wasser versetzt. Aus der vorsichtig auf die Hälfte eingedampften Lösung krystallisierten 5—6 g, und aus der Mutterlauge weiterhin der Rest, der zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Reinausbeute 9—10 g, d. h. rund 90% der ber. Wird die wäßrige Lösung zu stark oder zu lange erhitzt, so färbt sich das Rohprodukt stark gelb; gewöhnlich ist es hellgelblich. Es kann durch Umkrystallisieren mit Wasser von 60° gereinigt werden. Derbe, vierseitige Prismen, die meist zu kugeligen Aggregaten vereint sind. Wenig löslich in organischen Lösungsmitteln, wie das schon bei der Methylverbindung beobachtet war. Zers.-Pkt. 208° (k. Th.), nachdem von etwa 175° ab Bräunung eingesetzt hatte.

0,1255 g gaben 36,3 ccm N (17°, 743 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_5H_9ON_3$:		Gefunden:
N	33,1	33,3 %

1-Äthyl-hydantoin

Die Herstellung von 1-Äthyl-hydantoin bereitete Schwierigkeiten, die auf seiner großen Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln beruhen, und die in völlig befriedigender Weise noch nicht überwunden sind. Immerhin ist der Weg gewiesen, und eine leidliche Ausbeute an Reinprodukt erhalten worden.

Entweder wurde Cyanmethyl-äthyl-harnstoff mit der fünffachen Menge halbkonzentrierter Salzsäure unter Rückfluß gekocht, und der Abdampfungsrückstand mit entwässertem Alkohol oder Essigester ausgezogen. Oder es wurde Äthylglykokollhydrochlorid in der beschriebenen Weise mit Kaliumcyanat umgesetzt, der Abdampfungsrückstand mit konzentrierter Salzsäure abgeraucht und dann mit organischen Lösungsmitteln ausgezogen. Die Ausbeute an krystallisiertem Äthyl-hydantoin war stets gering und überstieg selten 20% der ber. Menge.

Besser war es, den alkoholischen Auszug einfach völlig einzudampfen, und das Roh-Äthyl-hydantoin durch Destillation bei Unterdruck zu reinigen. Destilliert wurde aus einer kleinen Retorte, die im Ölbade erhitzt wurde, und deren Hals zu einer Kugel zum Auffangen des Destillates aufgeblasen war. Das als lockere Nadelmasse erstarrte Destillat konnte nunmehr leicht aus Essigester umkrystallisiert werden. Schmp. 103 bis

104° (k. Th.); d. h. ebenso wie bei einem aus 7-Äthyl-harnsäure-glykol-äthylhalbäther erhaltenen Präparate.[1]) So wurden aus 10 g Cyanmethyl-äthyl-harnstoff bis zu 4 g reines Äthyl-hydantoin erhalten.

1-Äthyl-3-methyl-hydantoin

Äthyl-hydantoin ließ sich mit Diazomethan leicht methylieren. Das Rohprodukt wurde in einem gebogenen Probierglase bei Unterdruck destilliert. Das ölige Destillat erstarrte langsam im Exsiccator. Glasglänzende, sechsseitige Prismen mit Doma. Schmp. 93° (k. Th.). Sdp. 278° (nach Siwoloboff). Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

0,1207 g gaben 20,9 ccm N (18°, 747 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_6H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
N	19,7	19,9 %

1-Äthyl-5,5-dimethyl-hydantoin

α-Äthylamino-isobuttersäure-nitril

Eine Lösung von 25 g Natriumcyanid in 125 ccm Wasser wurde in einer Flasche mit Patentverschluß bei Zimmertemperatur mit 42 g Äthylammoniumchlorid und 30 g Aceton versetzt. Nach 2 Tagen wurde mit Natriumchlorid gesättigt und ausgeäthert. Ausbeute 53 g; ber. 56 g. Das Rohprodukt siedete unter 20 mm Druck bei 70—80°. Farbloses Öl. Dies Nitril erwies sich gegen kochende, alkoholische Salzsäure verhältnismäßig beständig.

Salzsaures Salz. In eine eisgekühlte Lösung von 15 g Äthylamino-isobuttersäure-nitril in 45 ccm Alkohol wurden 50 g gesättigte, alkoholische Chlorwasserstofflösung getropft. Das abgeschiedene Hydrochlorid wurde abgesogen, und die Mutterlauge aufgearbeitet. Ausbeute 18 g. Zugespitzte Nadeln. Zers.-Punkt 110°.

0,1704 g gaben 0,3042 g CO_2 und 0,1322 g H_2O.
0,1528 g „ 26,0 ccm N (21°, 749 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_6H_{13}N_2Cl$:		Gefunden:
C	48,5	48,7 %
H	8,8	8,7 „
N	18,9	19,0 „

[1]) H. Biltz, K. Marwitzky, M. Heyn, Ann. Chem. **423**, 153 (1921).

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol; weniger in Eisessig, Aceton; und sonst kaum.

N-[α-Cyan-isopropyl]-N-äthyl-harnstoff

Eine Lösung von 18 g Hydrochlorid in 30 ccm Wasser wurde unter Kühlung in Anteilen mit einer Lösung von 15 g Kaliumcyanat in 45 ccm Wasser versetzt. Nach Einengen auf dem Wasserbade krystallisierten 12 g. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol, eventuell unter Zugabe von Äther. Große vierseitige Prismen mit schräg angesetzten Endflächen. Zers.-Pkt. 295—297° (k. Th.). Zur Prüfung, ob der hohe Zersetzungspunkt durch Polymerisation verursacht worden sei, wurde das Molgewicht bestimmt; es ergab sich der Wert für die einfache Molgröße.

0,1089 g gaben 25,4 ccm N (16°, 763 mm, 23% KOH).
In 19,03 g Phenol gaben 0,2054 g Subst. 0,55° Erniedrigung.

Berechnet für $C_7H_{13}ON_3$:		Gefunden:
N	27,1	27,2 %
Mol.-Gew.	155	141

Sehr leicht löslich in Wasser, Eisessig, Methylalkohol; leicht in Alkohol, Phenol; etwas weniger in Aceton, Chloroform, Essigester; kaum in Äther, Petroläther, Campher.

1-Äthyl-5,5-dimethyl-hydantoin

Eine Lösung von 15 g des eben beschriebenen Harnstoffs in 200 ccm halbkonzentrierter Salzsäure wurde 2 Stunden gekocht und dann bei Unterdruck eingedampft. Der Rückstand wurde mit entwässertem Alkohol ausgekocht, und aus dem Auszuge 12 g Äthyl-dimethyl-hydantoin erhalten. Feine, zugespitzte Nädelchen. Umkrystallisiert wurde aus wenig Alkohol, ev. unter Zugabe von etwas Petroläther. Schmp. 138—139°.

0,1158 g gaben 0,2275 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.
0,0989 g „ 15,5 ccm N (20°, 741 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_7H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
C	53,8	53,6 %
H	7,7	8,0 „
N	18,0	17,8 „

Der Stoff löste sich in organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther sehr leicht. Er läßt sich destillieren und krystallisiert dann besonders gut aus Lösungsmitteln.

1-Aryl-hydantoine

1-Aryl-hydantoine sind viel leichter zugänglich als 1-Alphyl-hydantoine. Beckurts und Frerichs[1]) zeigten, daß sie durch Verschmelzen von Chloracetylharnstoff und 2 Mol. Arylamin und Ausziehen mit Alkohol unschwer erhalten werden, was wir für 1-Phenyl-hydantoin bestätigen konnten. Für Bereitung größerer Mengen ist es wohl noch bequemer, nach Hausdörfer[2]) aus Chloressigsäure und primärem Arylamin die Arylaminoessigsäure zu bereiten, diese mit Kaliumcyanat umzusetzen, und mit Salzsäure den Ring zu schließen. So stellten wir 1-Phenyl-hydantoin, 1-Anisyl-hydantoin und 1-Phenetyl-hydantoin her, und leiteten einige Derivate ab. Zumal interessierte uns das 1-Phenyl-hydantoin, für dessen Kaliumsalz Frerichs und Breustedt die Formel eines Anlagerungsproduktes von 1-Phenyl-hydantoin und Kaliumhydroxyd, $C_9H_8O_2N_2 + KOH$, ableiteten, während Beckurts und Frerichs für das Kaliumsalz des p-Phenetyl-hydantoins die Formel eines phenetyl-hydantoinsauren Kaliums angenommen hatten. Eine sorgfältige Prüfung vom Kaliumsalze des 1-Phenyl-hydantoins führte uns zu der um ein H_2O ärmeren Formel $C_9H_7O_2N_2K$. Kalium hat somit den in Stellung 3 stehenden Wasserstoff, wahrscheinlich unter Enolisierung[3]), ersetzt.

1-Phenyl-hydantoin

Zur Bereitung von Phenylamino-essigsäure[4]) wurden nach Hausdörfer 25 g Anilin, 25 g Chloressigsäure und 40 g wasserhaltiges Natriumacetat im Becherglase auf dem Wasserbade erhitzt. Nach erfolgtem Schmelzen wurden einige Kubikzentimeter Wasser, und nach $^3/_4$ stündigem Erhitzen 200 bis 300 ccm Wasser zugegeben. Zweckmäßig wird durch verdünnte Lauge und etwas Salzsäure bis zum Kongorotumschlag neutralisiert.[5]) Die beim Kühlen kommende Krystallmasse wurde mit Wasser gewaschen, mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen, worauf nach starkem Ansäuern mit Salzsäure die

[1]) H. Beckurts, G. Frerichs, Arch. Pharm. **237**, 337 (1899).

[2]) A. Hausdörfer, Ber. **22**, 1799 (1898).

[3]) H. Biltz, Ber. **41**, 1381 (1908); Ann. Chem. **404**, 186 (1914).

[4]) Phenylamino-essigsäure eignet sich auch zur Gewinnung von 1,3-Diphenyl-hydantoin. Wir erhitzten im Kölbchen 2,3 g mit 2 g Phenyl-harnstoff mittels Ölbades auf etwa 140°, wobei unter Schäumen Ammoniak entwich. Als die Umsetzung beendet war, wurde aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 1,8 g. Farblose, schillernde, längliche, vierseitige Blättchen. Schmp. 137° (k. Th.), ebenso wie H. L. Wheeler, Cl. Hoffman, Chem. Zentralbl. **1911**, I, 1859, angeben. Leicht löslich in Benzol, Chloroform; weniger in Alkohol, Äther; kaum in Petroläther.

[5]) I. Halberkann, Ber. **54**, 1154 (1921).

als Nebenprodukt entstandene Phenylamino-diessigsäure ausgeäthert wurde. Nun wurde wieder kongo-neutral gemacht, worauf sich 12—13 g Phenylamino-essigsäure ausschieden. Nach Umkrystallisieren aus Wasser Schmp. 121°.

Zur Überführung in 1-Phenyl-hydantoin wurden Lösungen von 12 g Phenylamino-essigsäure in 150 ccm Wasser und von 8 g Kaliumcyanat in 24 ccm Wasser gemischt. Nach Einengen auf etwa 50 ccm Lösung und Zugeben von 30 ccm konzentrierter Salzsäure krystallisierte das Phenyl-hydantoin beim Abkühlen aus. Der Ringschluß erfolgt besonders leicht. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Ausbeute 9 g. Schräg endigende Prismen. Schmp. 191° (k. Th.), in Übereinstimmung mit Schwebel.[1]) In Laugen und Ammoniaklösung löslich und daraus mit Säuren fällbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. 1-Phenyl-hydantoin konnte weder mit Benzoylchlorid in Stellung 3, noch mit Nitrosobenzol in 5 umgesetzt werden.

1-Phenyl-hydantoin-kalium. 2,5 g 1-Phenyl-hydantoin lösten sich in einer Lösung von 1,1 g Kali in 50 ccm warmem Alkohol auf Zugabe einiger Tropfen Wasser. Beim Abkühlen kamen kurze, schräg endigende Prismen, die zu Rosetten verwachsen waren. Umkrystallisiert wurde aus 90-prozent. Alkohol, der ein wenig Kali enthielt. Zers.-Pkt. 370—378°. Durch kochendes Wasser wird Hydrolyse eingeleitet; das Kali ist somit locker gebunden. Verschiedene Präparate wurden entweder bei 60° während 5 Stunden oder bei 80° im Vakuum oder bei 120° getrocknet. Analysiert wurden fünf Präparate. Die Analysen ergaben übereinstimmend die Formel $C_9H_7O_2N_2K$.

0,0996 g gaben 0,0395 g K_2SO_4.
0,1601 g „ 0,0655 g K_2SO_4.
0,1610 g „ 0,0644 g K_2SO_4.
0,0957 g „ 11,1 ccm N (17°, 737 mm, 23% KOH).
0,1203 g „ 13,5 ccm N (15°, 756 mm, 23% KOH).
0,1088 g „ 12,6 ccm N (15°, 751 mm, 23% KOH).
0,0919 g „ 10,8 ccm N (16°, 742 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_9H_7O_2N_2K$:

K	18,2	—	— %	N	13,1	—	—	— %
	17,8	18,4	17,9 „		13,0	13,0	13,3	13,5 „

[1]) P. Schwebel, Ber. **10**, 2048 (1877).

Für $C_9H_9O_3N_2K$ würden sich 16,8 % K und 12,1 % N berechnen.

Der Irrtum der früheren Bestimmungen erklärt sich wohl daraus, daß bei der Herstellung des Salzes der Wassergehalt des gewöhnlichen Kalis nicht berücksichtigt war, und deshalb zu wenig Kali verwendet wurde.

Entsprechend unserem Befunde fand Pinner[1]) für das Kaliumsalz des 5-Phenyl-hydantoins die Formel $C_9H_7O_2N_2K$ und Bailey[2]) für das des Hydantoins die Formel $C_3H_3O_2N_2K$.

1-Phenyl-3-methyl-hydantoin

1-Phenyl-hydantoin nahm unter dem Einflusse von Diazomethan leicht ein Methyl in Stellung 3 auf. Umkrystallisiert wurde aus Essigester. Schöne, derbe, silberglänzende, sechsseitige Prismen, mit schräger Endfläche. Schmp. 185° (k. Th.).

0,1867 g gaben 24,2 ccm N (23°, 752 mm, 50 % KOH).

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
N	14,7	14,7 %

Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Toluol; weniger in Essigester; wenig in Wasser; kaum in Äther, Petroläther.

1-Phenyl-3-acetyl-hydantoin

3 g 1-Phenyl-hydantoin und 30 g Essigsäureanhydrid wurden 1 Stunde im Sieden gehalten. Aus der eingeengten Lösung krystallisierten 3 g flache Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche. Schmp. 145—146° (k. Th.).

0,1132 g gaben 12,9 ccm N (18°, 757 mm, 33 % KOH).

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
N	12,8	13,1 %

Die Acetylverbindung löste sich in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht; wenig in Äther, Petroläther. Bemerkenswert ist, daß sie ihr Acetyl recht fest hält, während die azide Stellung 3 sonst Acetyl nur locker bindet, wie z. B. beim Hydantoin selbst. So veränderte halb-

[1]) A. Pinner, Ber. **21**, 2324 (1888).
[2]) I. R. Bailey, Chem. Zentralbl. **1903**, I, 90.

stündiges Kochen einer alkoholischen Lösung nicht. Laugen verseifen natürlich leicht.

1-Anisyl-hydantoin

Lösungen von 12 g Anisylamino-essigsäure[1]) in 150 ccm Wasser und von 9 g Kaliumcyanat in 30 ccm Wasser wurden bei Zimmertemperatur gemischt und dann auf dem Wasserbade auf ein Drittel eingedampft. Nach Zusatz von 25 ccm konzentrierter Salzsäure zu der heißen Lösung krystallisierte beim Abkühlen das Anisyl-hydantoin. Ausbeute 9 g. Vierseitige Prismen mit schräger Endigung. Zur Reinigung wurde es in stark verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Schmelzpunkt 201° (k. Th.); Frerichs und Breustedt[2]), die den Stoff auf anderem Wege herstellten, gaben 196—197° an. Wenig löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig.

1-Anisyl-3-acetyl-hydantoin. Dargestellt durch zweistündiges Kochen mit der 10 fachen Menge Essigsäureanhydrid. Feine Stäbchen. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Schmelzpunkt 172° (k. Th.). Reichlich löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser; wenig in Äther.

0,1073 g gaben 10,7 ccm N (18°, 758 mm, 33% KOH).

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4N_2$:		Gefunden:
N	11,3	11,5 %

1-Anisyl-3-methyl-hydantoin. Aus 1 g mit Diazomethan fast quantitativ. Schmp. 194° (k. Th.). Reichlich löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; wenig in Äther und Wasser.

0,1118 g gaben 12,9 ccm N (16°, 753 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
N	12,7	13,3 %

1-Phenetyl-hydantoin

Es wurde aus der nach Halberkanns Vorschrift bereiteten Phenetylamino-essigsäure in gleicher Weise hergestellt. Aus 10 g wurden 6 g erhalten. Schmp. 232° (k. Th.). Fre-

[1]) I. Halberkann, Ber. **54**, 1154 (1921).
[2]) G. Frerichs, G. Breustedt, dies. Journ. [2] **66**, 260 (1902).

richs und Beckurts[1]) gaben für ihr Präparat entsprechend 234° an. Vierseitige, schräg endigende Prismen. Gereinigt wurde durch Lösen in Lauge und Fällen mit Säure. Die Löslichkeitsverhältnisse waren ähnlich wie bei dem vorigen.

Das daraus mit Diazomethan erhaltene 1-Phenethyl-3-methyl-hydantoin schmolz bei 182°, also um ein wenig niedriger, als früher angegeben war.[2])

3-Phenyl-hydantoin

Phenyl-hydantoinsäure wurde von Paal[3]) aus Glykokoll und Phenyl-isocyanat erhalten und von Mouneyrat[4]) mit Salzsäure zu 3-Phenyl-hydantoin zusammengeschlossen. Statt freien Glykokolls wird besser das bequemer zu erhaltende Glykokollester-hydrochlorid oder noch besser Amino-acetonitril-hydrosulfat verwendet.

Eine Lösung von 10,5 g Glykokollester-hydrochlorid und 3,4 g Natriumhydroxyd in 140 ccm Wasser wurde bei Kühlung durch die Wasserleitung kräftig mit 10 g Phenylisocyanat geschüttelt. Nach beendeter Umsetzung (etwa 5 Minuten) wurde der ausgeschiedene Diphenylharnstoff abgesogen, und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich freie Phenyl-hydantoinsäure vom Schmp. etwa 195° ab, die durch Verseifung leicht aus ihrem Ester entsteht (vgl. Paal). Durch $^1/_2$ stündiges Kochen mit 80 ccm konzentrierter Salzsäure wurden 5 g 3-Phenylhydantoin erhalten. Unser Präparat schmolz bei 168° (k. Th.), also um einige Grade höher, als Mouneyrat angab.

---

[1]) G. Frerichs, H. Beckurts, Arch. Pharm. 237, 339 (1899).
[2]) G. Frerichs, G. Breustedt, dies. Journ. [2] 66, 235 (1902).
[3]) C. Paal, Ber. 27, 974 (1894).
[4]) A. Mouneyrat, Ber. 33, 2393 (1900).

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Braunschweig

Über Halogen- und Nitroderivate von Benzol- und Toluolazonaphthylamin, ihre festen Diazoniumsalze und Versuche der Überführung der letzteren in die entsprechenden Hydrazinsulfosäuren

Von

J. Tröger und **R. Schaefer**

(Eingegangen am 21. Mai 1926)

Das zuerst von Schmitt und Glutz[1]) und von Strecker und P. Römer[2]) beobachtete Verhalten von Diazoniumsalzen gegen schwefligsaures Kalium hat später E. Fischer zur Auffindung der Hydrazine geführt. W. Königs[3]), welcher die Einwirkung von SO_2 auf Benzoldiazoniumsalz studierte, erhielt neben roten, von ihm nicht näher untersuchten Flocken eine in weißen Blättchen krystallisierende Substanz, die von E. Fischer als Hydrazinderivat von der Zusammensetzung $C_6H_5NH.NH SO_2C_6H_5$ erkannt und auch synthetisch aufgebaut wurde. Die rote, von W. Königs nicht untersuchte Verbindung ist nach den Versuchen von J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling[4]) als eine Azobenzol-p-hydrazinsulfosäure $C_6H_5N_2C_6H_4NH.NHSO_3H$ aufzufassen. Wie J. Tröger und W. Müller[5]) festgestellt, entsteht diese rote Verbindung in guter Ausbeute nur bei Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen, während nach J. Tröger und W. Hille[6]) die Einwirkung von SO_2 auf diazotiertes m-Toluidin ausschließlich eine blutrote Hydrazinsulfo-

[1]) Ann. Chem. **120**, 138 (1861).
[2]) Ber. **4**, 784 (1871).
[3]) Ber. **10**, 1531 (1877).
[4]) Dies. Journ. [2] **72**, 527 (1905).
[5]) Daselbst [2] **78**, 371 (1908).
[6]) Daselbst [2] **68**, 297 (1903).

säure liefert. Die Konstitution der letztgenannten Verbindung wurde anfangs falsch gedeutet, von J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling (a. a. O.) geändert und schließlich durch die Synthese von J. Tröger und G. Puttkammer[1]) bewiesen. Abgesehen von Anilin und m-Toluidin haben Diazoniumsalze anderer aromatischer Basen mit SO_2 solche Hydrazinsulfosäuren nicht geliefert, wohl aber ist es möglich gewesen, auf dem von J. Tröger und G. Puttkammer (a. a. O.) zuerst eingeschlagenen Wege zahlreiche Vertreter von Hydrazinsulfosäuren in den verschiedensten Farbtönen synthetisch aufzubauen. J. Tröger und A. Westerkamp[2]) haben derartige Arylazohydrazinsulfosäuren mit gleichen und verschiedenen aromatischen Radikalen bereitet und von J. Tröger und J. Pietrowski[3]) ist die erste Hydrazinsulfosäure dargestellt, bei der in einem aromatischen Reste ein Halogen als Substituent enthalten ist. Bei Darstellung der von genannten Autoren beschriebenen p-Chlorbenzolazo-α-naphthylhydrazinsulfosäure bot die Diazotierung des als Ausgangsmaterial dienenden p-Chlorbenzolazo-α-naphthylamins die Hauptschwierigkeit und konnte nur mit Gewaltmitteln, d. h. Anwendung von Druck und Wärme erreicht werden. Das unter solchen Umständen erhaltene Diazoniumsalz konnte in festem krystallinischen Zustande erhalten werden, ließ sich aus mäßig warmem Wasser umkrystallisieren und war in analysenreinem Zustande, ohne explosiv zu sein, eine begrenzte Zeit haltbar, büßte aber nach mehr als zweitägigem Liegen im Exsiccator einen Teil seines Stickstoffs ein, ohne daß sich äußerlich diese Zersetzung bemerkbar machte. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, weitere Vertreter solcher fester Diazoniumsalze aus gemischten halogen- bzw. nitrosubstituierten Amidoazokörpern zu bereiten und festzustellen, inwieweit die Art und der Ort des Substituenten von Einfluß auf die mehr oder weniger große Beständigkeit des Diazoniumsalzes sind. Zugleich sollte aber auch festgestellt werden, ob es auch hier gelingt, von den Diazosalzen zu Hydrazinderivaten zu gelangen. Schon die Darstellung der

---

[1]) Ber. **40**, 206 (1907).
[2]) Arch. Pharm. **247**, 657 (1909).
[3]) Arch. Pharm. **255**, 157 (1917).

Diazosulfonate bietet Schwierigkeiten, noch mehr aber deren Reduktion, bei der sich das bisher zu diesem Zwecke angewandte Schwefelammon als wenig günstig erwies. In einigen Fällen gelang es, durch einen Zufall das Diazoniumsalz durch SO_2 direkt in die entsprechende Hydrazinsulfosäure zu verwandeln, während in anderen Fällen bei dieser Behandlung Gemische entstanden. Bei genügender Vorsicht gelingt die Reduktion des Diazosulfonats mit Zinnchlorür, das man in der Kälte und nicht zu lange einwirken läßt, damit durch dieses Reagens nicht die gebildete Hydrazinsulfosäure gespalten wird, wie J. Tröger und A. Westerkamp (a. a. O.) schon früher gezeigt haben.

Experimenteller Teil

Darstellung der halogen- und nitrosubstituierten Benzol- bzw. p-Toluolazo-α-naphthylamine. Die aus dem substituierten primären Amin bereitete Diazoniumsalzlösung läßt man in eine erwärmte alkoholische α-Naphthylaminlösung, in der festes Natriumacetat suspendiert ist, langsam einfließen, die Temperatur der Naphthylaminlösung zumeist auf 45—50° haltend. Nur bei den mittels diazotiertem o- und m-Bromanilin erzeugten Aminoazoverbindungen muß man die Temperatur etwas niedriger (35°) halten. Beim Einfließen der Diazoniumlösung scheiden sich die Amidoazokörper sofort in fester Form ab, meist von rotbrauner bis schwarzbrauner Farbe. Die Reinigung erfolgt durch Krystallisieren aus Alkohol.

o-Chlorbenzolazo-α-naphthylamin[1]), $C_{16}H_{12}N_3Cl$ = (o) $ClC_6H_4N_2 . C_{10}H_6NH_2$ (α), rotbraune Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 129°.

m-Chlorbenzolazo-α-naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_3Cl$, dunkelrotbraune Nadeln, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 116°.

I. 0,0770 g gaben 0,1924 g CO_2 und 0,0332 g H_2O.
II. 0,0941 g „ 0,2351 g CO_2 „ 0,0413 g H_2O.
III. 0,0972 g „ 12,25 ccm N bei 15° und 764 mm.
IV. 0,0891 g „ 0,0452 g AgCl.

[1]) Diese Verbindung und Derivate werden von anderer Seite untersucht.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	68,19	68,17	68,16	—	—	%
H	4,30	4,83	4,90	—	—	„
N	14,92	—	—	15,01	—	„
Cl	12,59	—	—	—	12,55	„ .

Chlorhydrat, $C_{16}H_{12}N_3Cl.HCl$, entstand beim Zufügen von rauchender Salzsäure zur Lösung der Base in Eisessig als blauvioletter Körper, der nach dem Krystallisieren aus Aceton kurze rotviolette Nadeln bildet.

I. 0,0983 g gaben 0,0884 g AgCl.
II. 0,0975 g „ 11 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
Gesamt-Cl	22,25	22,25	—	%
N	13,21	—	13,18	„

p-Chlorbenzolazo-α-naphthylamin ist bereits von J. Tröger und J. Pietrowski (a. a. O.) beschrieben.

o-Brombenzolazo-α-naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_3Br$ = (o) $BrC_6H_4N_2.C_{10}H_6NH_2$ (α), das Rohprodukt war teils amorph, teils krystallinisch, die Mutterlauge der nach 24 stündigem Stehen gesammelten Fällung gab nach Zusatz von etwas Natronlauge und warmem Wasser (35—40°) nach 12 stündigem Stehen flache rotbraune Prismen vom Schmp. 117°. Die gleichen Eigenschaften zeigte das Rohprodukt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Mit verdünnten Mineralsäuren bildet die Base dunkelviolette Salze.

m-Brombenzolazo-α-naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_3Br$, amorph kaffeebraun, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, rötlichgelbe, unter dem Mikroskope goldgelb erscheinende Nadeln vom Schmp. 103°. Die basischen Eigenschaften sind hier stärker ausgeprägt als bei der entsprechenden p-Verbindung. Das Chlorhydrat bildet dunkelviolette Nadeln.

p-Brombenzolazo-α-naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_3Br$. Diese Verbindung war bereits bekannt. Bamberger und Köpke[1]) haben dieselbe sowohl aus Nitrosobromacetanilid und α-Naphthylamin als auch aus diazotiertem p-Bromanilin und

[1]) Ber. 53, 2308 (1920).

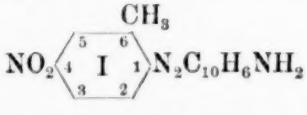
α-Naphthylamin erhalten. Sie schmilzt bei 199° und bildet ein krystallinisches Chlorhydrat.

o-Nitrobenzolazo-α-naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_4O_2$ = (o) $NO_2C_6H_4N_2.C_{10}H_4.NH_2$ (α), amorph bildet es einen schwarzbraunen Niederschlag, aus Aceton krystallisiert, malachitgrüne, bei 170—171° schmelzende Blättchen, die unter dem Mikroskope dunkelrotbraun erscheinen.

m-Nitrobenzolazo-α-naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_4O_2$, amorph bräunlichrot, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, lange feine hellrote, bei 179—180° schmelzende Nadeln.

p-Nitrobenzolazo-α-naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_4O_2$, amorph schwarzbraun, aus Alkohol krystallisiert, kleine blauviolette, zu Büscheln vereinigte Nädelchen vom Schmp. 248°.

6-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthylamin, $C_{17}H_{14}N_4O_2$ (Formel I), entsteht beim Kuppeln von diazotiertem



1,2,5-Nitrotoluidin (Schmp. 134°) mit α-Naphthylamin als dunkelbrauner Niederschlag und wird aus Alkohol in dunkelroten, schiffchenähnlichen Blättchen vom Schmp. 198° erhalten.

I. 0,0895 g gaben 0,2187 g CO_2 und 0,0384 g H_2O.
II. 0,0900 g „ 13,8 ccm N bei 16,5° und 768 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	66,64	66,66	— %
H	4,61	4,80	— „
N	18,30	—	18,27 „

Chlorhydrat, $C_{17}H_{14}N_4O_2.HCl$, in heißer alkoholischer Lösung gibt die Base mit konzentrierter Salzsäure einen schwarzvioletten Niederschlag, der aus Alkohol in Nadeln von gleicher Farbe krystallisiert.

0,0874 g gaben 0,1908 g CO_2, 0,0348 g H_2O und 0,0364 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,55	59,56 %
H	4,41	4,46 „
Cl	10,35	10,30 „

2-Methyl-3-nitrobenzolazo-α-naphthylamin, $C_{17}H_{14}N_4O_2$, resultierte als hellroter amorpher Niederschlag

beim Kuppeln von diazotiertem 1,2,6-Nitrotoluidin (Schmp. 89 bis 90°) mit α-Naphthylamin. Aus verdünntem Alkohol erhält man kleine hellrote Nadeln vom Schmp. 202°.

2-Methyl-5-nitrobenzolazo-α-naphthylamin, $C_{17}H_{14}N_4O_2$, in amorphem Zustande aus diazotiertem 1,2,4-Nitrotoluidin (Schmp. 78°) und Naphthylamin als blauschwarzes Produkt erhalten, bildet es nach dem Krystallisieren aus mit Wasser verdünntem Aceton kleine rotbraune, zu Büscheln vereinigte Nädelchen vom Schmp. 186°.

2-Methyl-6-nitrobenzolazo-α-naphthylamin, $C_{17}H_{14}N_4O_2$, analog den früheren Aminoazoverbindungen aus 1,2,3-Nitrotoluidin (Schmp. 95°) bereitet, wird es sofort krystallinisch gewonnen. Die Base bildet tiefrotbraune, prismatische Nadeln mit cantharidengrünem Oberflächenschimmer und schmilzt bei 162°. Das Chlorhydrat kann man durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Lösung der Base erhalten.

Allgemeines über die Diazotierung der vorgenannten Aminoazokörper. Zwecks Diazotierung genügten schon die amorphen Basen. Sie wurden mit überschüssiger, konzentrierter bzw. verdünnter Salzsäure verrieben, der Brei mit wenig Wasser in ein weithalsiges Gefäß gespült, die berechnete Nitritmenge in Pulverform auf einmal zugegeben und das gut geschlossene Gefäß erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann nach dem Eintauchen in ein Wasserbad bei etwas höherer Temperatur (45°) kräftig geschüttelt, bis die Diazotierung erfolgt ist. Letztere ist am Farbenumschlag nach Dunkelrotbraun zu erkennen. Filtriert man jetzt die noch warme Lösung schnell ab, so scheidet sich das gebildete Diazoniumsalz meist sehr bald aus dem Filtrat in Krystallen ab. Durch Aufspritzen von lauwarmem Wasser läßt sich dem auf dem Filter verbliebenen Rückstande noch weiteres Diazoniumsalz entziehen. Bei der Diazotierung des o- und m-Brombenzolazo-α-naphthylamins, die stärkere Basen als die übrigen Aminoazokörper darstellen, genügt verdünnte Salzsäure und Erwärmen auf 35°.

Bei der Darstellung des 3-Nitrobenzolazo-α-naphthalindiazoniumsalzes wurde in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit gearbeitet und nach vollendeter Diazotierung das Diazoniumsalz mit Äther gefällt. Dieses Verfahren war nicht allgemein

anwendbar, sondern führte bei den Bromverbindungen zu schmierigen Produkten.

o-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_4Cl_2 = (o)ClC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2Cl$. Dieses in der schon beschriebenen Weise bereitete und unter Eiskühlung gesammelte Salz wurde mit Alkohol und Äther nachgewaschen, abgepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die aus Wasser erhaltenen Krystalle sind braungelbe, unter dem Mikroskope goldgelb erscheinende Nadeln.

Daß es auf diese Weise gelingt, zu einem analysenreinen Salze zu kommen, lehrt die Analyse des nach 24 stündigem Aufbewahren im Exsiccator benutzten Salzes. Die weiteren, in gewissen Pausen analysierten Proben lassen eine mit der Zeit zunehmende Zersetzung, d. h. eine Stickstoffabnahme erkennen. Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs diente die übliche Verbrennungsmethode, während zur Ermittlung des Diazostickstoffs die Substanz in einer CO_2-Atmosphäre mit verdünnter Säure[1]) in der Wärme zersetzt und der entweichende Stickstoff gesammelt wurde.

Analysen nach 24 Stunden:

		Differenz
I.	0,0960 g gaben 13,8 ccm N bei 19° und 762 mm, entspr. 16,85% Gesamt-N (ber. 17,03%) . . .	−0,18%
II.	0,1020 g gaben 14,75 ccm N bei 20% und 762 mm, entspr. 16,89% Gesamt-N	−0,14 „
III.	0,1000 g gaben mit Säure 7,25 ccm Diazo-N bei 18,5° und 765 mm, entspr. 8,33% (ber. 8,52%) .	−0,19 „

Analyse nach 2 Tagen:

IV.	0,0972 g gaben 13,8 ccm N bei 18° und 765 mm, entspr. 16,76% Gesamt N (ber. 17,03%) . . .	−0,27 „

Analyse nach 4 Tagen:

V.	0,0996 g gaben 13,8 ccm N bei 16° und 767 mm, entspr. 16,52% Gesamt-N	−0,51 „

Analyse nach 2 Wochen:

VI.	0,0998 g gaben 13,6 ccm N bei 19° und 766 mm, entspr. 16,06% Gesamt N	−0,97 „

Analyse nach 4 Wochen:

VII.	0,1070 g gaben 14,75 ccm N bei 19° und 759 mm, entspr. 16,0% Gesamt-N	−1,03 „

[1]) Anfangs wurde mit Wasser und molekularem Kupfer erhitzt.

Analyse nach 23 Wochen:

VIII. 0,0945 g gaben 7,5 ccm N bei 19° und 760 mm, Differenz entspr. 9,28% Gesamt-N . . . . . −7,75 %

m-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_4Cl_2$, bei 30—45° diazotiert, bildet es feine lange, zuweilen auch kurze, unter dem Mikroskope goldgelb erscheinende Nadeln von braungelber Farbe.

I. 0,0845 g gaben 12,2 ccm N bei 16° und 745 mm, entspr. 16,72% Gesamt-N.

II. 0,0854 g gaben 6,3 ccm N bei 18° und 745 mm, entspr. 8,67% Diazo-N.

III. 0,1011 g gaben 0,0879 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
Gesamt-N	17,03	16,72	—	—	%
Diazo-N	8,52	—	8,48	—	„
Gesamt-Cl	21,55	—	—	21,52	„

Mit diesem Diazoniumsalze sind einige Kuppelungen ausgeführt.

m-Chlorbenzolazo-α-naphthylazoresorcin, $C_{22}H_{15}N_4ClO_2 = (o)\,ClC_6H_4 . N_2C_{10}H_6N_2C_6H_3(OH)_2\,(m)$, entsteht, wenn man in eine mit Natriumacetat versetzte wäßrige Resorcinlösung eine frisch bereitete lauwarme Lösung des genannten Diazoniumsalzes einfließen läßt. Das nach längerem Stehen abgeschiedene amorphe, kaffeebraune Produkt erwies sich als die gewünschte Tetrazoverbindung.

0,1194 g gaben 14,2 ccm N bei 17° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,92	13,9 %

m-Chlorbenzolazo-α-naphthylazo-β-naphthol, $C_{26}H_{17}N_4ClO = (o)\,ClC_6H_4 . N_2C_{10}H_6N_2C_{10}H_6OH\,(\beta)$. Das bei Darstellung dieser Verbindung in Eisessiglösung gewonnene Diazoniumsalz gab mit alkalischer β-Naphthollösung eine violettbraune Fällung der Tetrazoverbindung.

0,0972 g gaben 10,5 ccm N bei 16° und 742 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,79	12,46 %

Über die beim Aufbewahren des analysenreinen festen Diazoniumsalzes eintretende Abnahme des Diazostickstoffs geben die nachstehenden Analysen Aufschluß.

		Differenz
I.	0,0786 g gaben, frisch bereitet, 11,75 ccm N bei 24° und 754 mm 17,05% Gesamt-N (ber. 17,03%)	+0,02%
II.	0,0724 g gaben nach 2 Tagen 10,75 ccm N bei 24° und 748 mm 16,79% Gesamt-N	−0,24 „
III.	0,0839 g gaben nach 4 Tagen 11,5 ccm N bei 22° und 752 mm 15,7% Gesamt-N	−1,33 „
IV.	0,0872 g gaben nach 8 Tagen 11,75 ccm N bei 22° und 766 mm 15,71% Gesamt-N	−1,32 „
V.	0,0828 g gaben nach 2 Wochen 11,25 ccm N bei 21° und 744 mm 15,45% Gesamt-N	−1,58 „
VI.	0,0616 g gaben nach 4 Wochen 3,15 ccm Diazo-N bei 21° und 761,5 mm, entspr. 5,95% Diazo-N .	−2,56 „
VII.	0,0836 g gaben nach 5 Wochen 3,5 ccm bei 22° und 755,5 mm, entspr. 4,82% Diazo-N	−3,69 „

p-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_4Cl_2$, dieses Salz ist schon von J. Tröger und J. Pietrowski (a. a. O.) beschrieben und auch dessen Zersetzlichkeit beim Liegen ermittelt. Unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln bereitet, erweist es sich als analysenrein, nach 12 Tagen (im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure) zeigte es einen Stickstoffverlust von 2,27%. Eine andere Versuchsreihe gab nach 7 Tagen eine Abnahme von 1,36%, nach 12 Tagen von 2,96% N.

o-Brombenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_4BrCl = (o)BrC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2Cl$, wird aus o-Bromanilin bereitet. Man diazotiert dieses und setzt es dann mit α-Naphthylamin in der genannten Weise um und diazotiert den so erhaltenen Aminoazokörper bei 35°. Das Diazoniumsalz krystallisiert man aus Wasser von 40°, kühlt die Lösung mit Eis und erhält so gelbbraune, teilweise verzweigte Nadeln, die zur Analyse im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Die Zersetzlichkeit dieses Salzes beim längeren Aufbewahren zeigen nachstehende Analysen.

		Differenz
I.	0,0726 g gaben nach 1 Tage 9,25 ccm N bei 20° und 764 mm, entspr. 14,92% Gesamt-N (ber. 15,0%)	−0,08%
II.	0,0674 g gaben nach 2 Tagen 4,3 ccm Diazo-N bei 24° und 766 mm, entspr. 7,39% (ber. 7,5%) . .	−0,11 „
III.	0,0506 g gaben nach 4 Tagen 3,15 ccm Diazo-N bei 19° und 749 mm, entspr. 7,17%	−0,33 „
IV.	0,0496 g gaben nach 8 Tagen 3,0 ccm Diazo-N bei 21° und 757,5 mm, entspr. 6,99%	−0,51 „

V.	0,0588 g gaben nach 2 Wochen 3,4 ccm Diazo-N bei 18° und 764 mm, entspr. 6,82%	Differenz −0,68 %
VI.	0,0880 g gaben nach 3 Wochen 5,1 ccm Diazo-N bei 22° und 757 mm, entspr. 6,68%	−0,82 „

m-Brombenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_4ClBr$. Die Darstellungsweise ist die gleiche wie bei der o-Verbindung. Das Salz krystallisiert in feinen langen rotbraunen Nadeln mit schwachem Metallglanz aus Wasser von 40°. Ein Reinigen durch Ausfällen aus alkoholischer Lösung ist nicht möglich, da ein so behandeltes Salz bereits nach wenigen Stunden sich infolge Zersetzung schwärzt. Diese geringere Haltbarkeit eines so bereiteten Salzes zeigen die Analysen, die anschließend an diejenigen eines aus Wasser krystallisierten Produktes angeführt sind.

I.	0,0788 g eines aus Wasser krystallisierten Salzes gaben nach 7 Stunden 10,25 ccm N bei 23° und 758 mm, entspr. 14,96% Gesamt-N (ber. 15,0%)	Differenz −0,04 %
II.	0,0868 g gaben nach 8 Stunden 5,8 ccm Diazo-N bei 24° und 758 mm, entspr. 7,66% (ber. 7,5%)	+0,16 „

Ein mit Alkohol und Äther gereinigtes Salz gab folgende Werte:

I.	0,0702 g gaben nach 1 Stunde 9,25 ccm N bei 24° und 752 mm, entspr. 14,98%	Differenz −0,02 %
II.	0,0752 g gaben nach 2 Stunden 5,1 ccm Diazo-N bei 24° und 752 mm, entspr. 7,71%	+0,21 „
III.	0,0720 g gaben nach 48 Stunden 8,25 ccm N bei 22,5° und 759 mm, entspr. 13,25% Gesamt-N . .	−1,75 „
IV.	0,0750 g gaben nach 50 Stunden 3,85 ccm Gesamt-N bei 25° und 754,5 mm, entspr. 5,66%	−1,84 „

Daß aber auch das aus Wasser krystallisierte Salz beim längeren Aufbewahren eine stetige N-Abnahme erkennen läßt, lehren die folgenden Analysen. Es diente zu diesen das Material, das die vorher angeführten einwandfreien Analysenwerte geliefert hatte.

III.	0,0974 g gaben nach 1 Tage 12,5 ccm N bei 20° und 758 mm, entspr. 14,91% Gesamt-N	Differenz −0,09 %
IV.	0,1006 g gaben nach 4 Tagen 13,0 ccm N bei 21° und 752,5 mm, entspr. 14,85% Gesamt-N . . .	−0,15 „
V.	0,1044 g gaben nach 2 Wochen 13,0 ccm N bei 19° und 755 mm, entspr. 14,46% Gesamt-N	−0,54 „

VI.	0,0500 g gaben nach 4 Wochen 3,05 ccm Diazo-N bei 21° und 770 mm, entspr. 7,17%	Differenz −0,33 %
VII.	0,0980 g gaben nach 6 Wochen 5,5 ccm Diazo-N bei 18° und 761 mm, entspr. 6,65%	−0,85 „

p-Brombenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_4BrCl$. Die Darstellung erfolgt analog derjenigen von m-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid. Nach völliger Umsetzung bei 40—45° ist das Diazoniumsalz fast quantitativ in flimmerähnlichen Blättchen entstanden. Man krystallisiert es dann aus Wasser von 45° um und erhält so kirschrotbraune Blättchen mit metallischem Glanz. Das gut abgepreßte und im Vakuumexsiccator getrocknete Salz diente zur Analyse.

I. 0,1006 g gaben 0,1894 g CO_2 und 0,0260 g H_2O.
II. 0,0895 g „ 0,0790 g AgBr + AgCl, die beim Überleiten von Chlor einen Gewichtsverlust von 0,0106 g gaben.
III. 0,0990 g gaben 13 ccm N bei 21° und 748 mm.
IV. 0,0926 g „ 12 ccm N bei 20° „ 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	
C	51,41	51,36	—	—	—	%
H	2,70	2,89	—	—	—	„
N	15,00	—	—	15,01	14,98	„
Cl	9,49	—	9,47	—	—	„
Br	21,40	—	21,33	—	—	„

Über die Zersetzlichkeit dieses Diazoniumsalzes beim Aufbewahren geben die nachstehenden Analysen Aufschluß.

I.	0,0998 g gaben 12,60 ccm N bei 17° und 759 mm, entspr. 14,84% Gesamt-N	Differenz −0,16 %
II.	0,0886 g gaben nach 2 Tagen 11,25 ccm N bei 18° und 754 mm, entspr. 14,78% Gesamt-N	−0,22 „
III.	0,1108 g gaben nach 4 Tagen 13,4 ccm N bei 17° und 759 mm, entspr. 14,22% Gesamt-N	−0,78 „
IV.	0,0995 g gaben nach 2 Wochen 11,5 ccm N bei 19° und 766 mm, entspr. 13,62% Gesamt-N	−1,38 „
V.	0,0979 g gaben nach 4 Wochen 10,5 ccm N bei 17° und 767 mm, entspr. 12,75% Gesamt-N	−2,25 „
VI.	0,0572 g gaben nach 8 Wochen 5,75 ccm N bei 19° und 755 mm, entspr. 11,67% Gesamt-N	−3,33 „
VII.	0,0912 g gaben nach 16 Wochen 7,1 ccm N bei 24° und 753,5 mm, entspr. 8,89% Gesamt-N	−6,11 „
VIII.	0,0600 g gaben nach 21 Wochen 3,9 ccm N bei 20° und 754,5 mm, entspr. 7,52% Gesamt-N	−7,48 „

Wenn wir uns die Tage des Aufbewahrens und den N-Verlust in Prozenten bei den drei Chlor- und den drei Brombenzolazo-α-naphthalindiazoniumchloriden als Abszissen bzw. Ordinaten als Diagramm einträgt, so zeigt sich, daß bei den Chlorverbindungen die o-Verbindung, bei den Bromverbindungen die m-Verbindung die beständigste ist, bei den Chlorderivaten ist die m-Verbindung, bei den Bromderivaten die p-Verbindung am unbeständigsten. Wiewohl das p-Brombenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid ein gut krystallisierender Körper ist, gelang es bisher nicht, die nachstehenden Kuppelungsprodukte mit Resorcin und β-Naphthol in krystallisiertem Zustande zu erhalten.

p-Brombenzolazo-α-naphthylazoresorcin, $C_{22}H_{15}N_4BrO_2 = (o)BrC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2C_6H_3(OH)_2(m)$, entsteht beim Zusammengeben einer konzentrierten, wäßrigen Diazoniumsalzlösung mit einer wäßrigen, Natriumacetat enthaltenden Resorcinlösung. Die Fällung bildet ein dunkelcarminrotes amorphes Produkt.

0,0706 g gaben 7,3 ccm N bei 17° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,5	12,03 %

p-Brombenzolazo-α-naphthylazo-β-naphthol, $C_{26}H_{17}N_4BrO = (o)BrC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2C_{10}H_6OH$, wird aus Diazoniumsalz und alkalischer β-Naphthollösung als dunkelvioletter amorpher Niederschlag erhalten.

I. 0,1150 g gaben 0,2732 g CO_2.
II. 0,0996 g „ 9,8 ccm N bei 15° und 753 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	64,86	64,81	— %
N	11,64	—	11,56 „

o-Nitrobenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_5O_2Cl = (o)NO_2C_6H_4N_2C_{10}H_6N_2Cl$, zwecks Darstellung dieses Salzes diazotiert man o-Nitrobenzolazo-α-naphthylamin bei 50° und krystallisiert dann aus Wasser von 50°, indem man zur Ausscheidung des Salzes mit Eis kühlt. Feine, lange, hellbraune Nadeln, aus Wasser sowohl als auch aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Äther erhalten. Das nach letzterer Methode gereinigte Salz ist, wie nachstehende Analysen lehren, weniger beständig als ein aus Wasser erhaltenes Salz und

zeigt schon nach 4 Tagen eine deutliche Veränderung in seiner Farbe.

Analyse eines aus Wasser krystallisierten Salzes.

		Differenz
I.	0,0782 g gaben nach 24 Stunden 14,0 ccm N bei 21° und 750 mm, entspr. 20,51% (ber. 20,62%) .	−0,11 %
II.	0,0596 g gaben nach 2 Tagen 10,5 ccm N bei 18° und 743 mm, entspr. 20,21% Gesamt-N	−0,41 „
III.	0,0865 g gaben nach 8 Tagen 6,0 ccm Diazo-N bei 21° und 766 mm, entspr. 8,12% N (ber. 8,25%) .	−0,13 „
IV.	0,0570 g gaben nach 2 Wochen 3,7 ccm N bei 22° und 759,5 mm, entspr. 7,5% Diazo-N	−0,75 „
V.	0,878 g gaben nach 3 Wochen 5,5 ccm N bei 18° und 754,5 mm, entsp. 7,30% Diazo-N	−0,95 „

Analysen eines aus alkoholischer Lösung mittels Äther abgeschiedenen Salzes.

		Differenz
I.	0,1000 g gaben nach 3 Stunden 17,2 ccm N bei 16° und 771 mm, entspr. 20,62% Gesamt-N (ber. 20,62%)	−0,00 %
II.	0,0980 g gaben nach 2 Tagen 16,2 ccm N bei 17° und 768 mm, entspr. 19,66% Gesamt-N	−0,94 „
III.	0,1000 g gaben nach 4 Tagen 16,0 ccm N bei 18° und 768,5 mm, entsp. 18,98%	−1,64 „

m-Nitrobenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_5O_2Cl$, analog der o-Verbindung bereitet. Man diazotiert bei 40°, da das Chlorid gegen Wärme empfindlicher ist. Auch in Wasser ist es löslicher, doch kann man es aus Wasser von 40° bei guter Eiskühlung in feinen, langen, rötlichbraunen Nadeln erhalten, die man im Vakuumexsiccator trocknet.

		Differenz
I.	0,0910 g gaben nach 6 Stunden 16,25 ccm N bei 21° und 754 mm, entspr. 20,57% Gesamt-N (ber. 20,62%)	−0,05 %
II.	0,0482 g gaben nach 1 Tage 3,3 ccm N bei 20° und 761,5 mm, entspr. 7,99% Diazo-N (ber. 8,25%) .	−0,26 „
III.	0,0482 g gaben nach 2 Tagen 3,2 ccm N bei 21° und 762 mm, entspr. 7,91% Diazo-N	−0,34 „
IV.	0,0494 g gaben nach 4 Tagen 2,95 ccm N bei 18° und 756 mm, entspr. 6,97% Diazo-N	−1,28 „
V.	0,0892 g gaben nach 8 Tagen 5,0 ccm N bei 20° und 761 mm, entspr. 6,54% Diazo-N	−1,71 „
VI.	0,1038 g gaben nach 2 Wochen 5,35 ccm N bei 18° und 754,5 mm, entspr. 4,88% Diazo-N . . .	−3,37 „

p-Nitrobenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_5O_2Cl$, analog der o-Verbindung bereitet, bildet dieses

Chlorid, aus Wasser von 50° krystallisiert, feine, lange, rötlichbraune Nadeln.

Nachstehende Analysen geben ein Bild über das Verhalten des Diazoniumsalzes beim Aufbewahren.

		Differenz
I.	0,0817 g gaben nach 8 Stunden 14,5 ccm N bei 18° und 752 mm, entspr. 20,60% Gesamt-N (ber. 20,62 %)	−0,02 %
II.	0,0986 g gaben nach 2 Tagen 17,0 ccm N bei 20° und 766,5 mm, entspr. 20,31% Gesamt-N . . .	−0,31 „
III.	0,0938 g gaben nach 4 Tagen 15,75 ccm bei 17° und 766,5 mm, entspr. 19,94% Gesamt-N . . .	−0,68 „
IV.	0,0911 g gaben nach 8 Tagen 15,25 ccm N bei 21° und 755 mm, entspr. 19,31% Gesamt-N	−1,31 „
V.	0,0994 g gaben nach 2 Wochen 15 ccm N bei 17° und 767 mm, entspr. 17,93% Gesamt-N	−2,69 „
VI	0,1166 g gaben nach 4 Wochen 17 ccm N bei 18° und 761 mm, entspr. 17,13% Gesamt-N	−3,49 „

Trägt man von den drei besprochenen Nitrobenzolazo-α-naphthalindiazoniumchloriden die Aufbewahrungszeit und den Stickstoffverlust, den sie beim Aufbewahren zeigen, als Ordinaten und Abszissen in ein Koordinatensystem ein, so erkennt man an den so erhaltenen Kurven ihre Verschiedenheit. Am beständigsten ist die o-Nitroverbindung, während p- und m-Verbindung nur geringe Unterschiede erkennen lassen.

Die weiteren Versuchsreihen erstrecken sich auf Nitrotoluolazo-α-naphthalindiazoniumsalze.

2-Methyl-3-nitrobenzolaozo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{17}H_{12}N_5O_2Cl = (CH_3)(NO_2)C_6H_3N_2C_{10}H_6N_2Cl$. Zu seiner Darstellung geht man von dem schon genannten 2. Methyl-3-nitrobenzolazo-α-naphthylamin aus, zu dessen Diazotierung eine Temperatur von 55—60° erforderlich. Das Diazoniumsalz läßt sich aus Wasser von 60°, wenn auch schwierig, in feinen verfilzten, lehmfarbenen Nädelchen erhalten, die beim Verweilen im Vakuumexsiccator sehr bald eine dunklere Färbung annehmen und bereits nach 5—6 Stunden grauschwarz werden. Absolut rein ließ es sich nicht erhalten, wie die erste der angeführten Analysen zeigt.

		Differenz
I.	0,802 g gaben nach 8 Stunden 13,75 ccm N bei 22° und 747 mm, entspr. 19,50% Gesamt-N (ber. 19,81%)	−0,31 %

II.	0,1118 g gaben nach 1 Tage 6,5 ccm N bei 20° und 753 mm, entspr. 6,71% Diazo-N (ber. 7,92%). .	Differenz −1,21 %
III.	0,0756 g gaben nach 2 Tagen 4,1 ccm N bei 21° und 752 mm, entspr. 6,23% Diazo-N	−1,69 „
IV.	0,0494 g gaben nach 4 Tagen 2,5 ccm N bei 21° und 753,5 mm, entspr. 5,82% Diazo-N	−2,10 „
V.	0,0596 g gaben nach 8 Tagen 2,8 ccm N bei 22° und 762,5 mm, entspr. 5,45% Diazo-N	−2,47 „
VI.	0,0938 g gaben nach 2 Wochen 4,15 ccm N bei 22° und 767 mm, entspr. 5,17% Diazo-N . . .	−2,75 „
VII.	0,1042 g gaben nach 3 Wochen 4,35 ccm N bei 24° und 758 mm, entspr. 4,79% Diazo-N . . .	−3,13 „

2-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{17}H_{12}N_5O_2Cl$, man diazotiert das 2-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthylamin am besten bei 50° und erhält dabei lange gelbbraune, verfilzte Nadeln, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen. Nach dem Sammeln, Abpressen und etwa 7stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator gab das Diazoniumsalz befriedigende Werte.

I. 0,0812 g gaben 13,5 ccm N bei 16° und 765 mm, entspr. 19,77% Gesamt-N (ber. 19,81%).

II. 0,0876 g gaben 6 ccm Diazo-N bei 19° und 750 mm, entspr. 7,90% Diazo-N (ber. 7,92%).

Eine andere, aus Wasser krystallisierte Probe dieses Salzes diente dazu, den Zersetzungsgrad derselben beim Aufbewahren zu ermitteln.

I.	0,1012 g gaben nach 1 Tage 17,5 ccm N bei 23° und 753 mm, entspr. 19,76% Gesamt-N (ber. 19,81%)	Differenz −0,05 %
II.	0,0980 g gaben nach 2 Tagen 16,75 ccm N bei 20° und 750 mm, entspr. 19,65% Gesamt-N	−0,16 „
III.	0,0572 g gaben nach 4 Tagen 3,55 ccm N bei 17° und 757 mm, entspr. 7,28% Diazo-N (ber. 7,92%)	−0,64 „
IV.	0,0480 g gaben nach 8 Tagen 2,8 ccm N bei 12,5° und 761 mm, entspr. 6,98% Diazo-N	−0,94 „
V.	0,0532 g gaben nach 2 Wochen 3 ccm N bei 17° und 767,5 mm, entspr. 6,70% Diazo-N	−1,22 „
VI.	0,0668 g gaben nach 3 Wochen 3,25 ccm N bei 13° und 758 mm, entspr. 5,79% Diazo-N	−2,13 „

Wir haben das reine Diazoniumsalz mit Resorcin und β-Naphthol gekuppelt, sind aber auch hier nur zu amorphen, aber analysenreinen Tetrazokörpern gelangt.

2-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthylazoresorcin, $C_{23}H_{17}N_5O_4 = (CH_3)(NO_2)C_6H_3N_2C_{10}H_6N_2.C_6H_3(OH)_2$, wird in der schon früher beschriebenen Weise aus dem Diazoniumsalz und Resorcin als dunkelvioletter, amorpher Niederschlag erhalten. Krystallisieren ließ sich das Produkt nicht, es wurde bei 105° bis zur Gewichtskonstanz für die Analyse getrocknet.

I. 0,0830 g gaben 0,1968 g CO_2 und 0,0300 g H_2O.
II. 0,0560 g „ 0,1324 g CO_2 „ 0,0200 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	64,62	64,69	64,50 %
H	4,01	4,14	4,00 „

2-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthylazo-β-naphthol, $C_{27}H_{19}N_5O_3 = (CH_3)(NO_2)C_6H_3N_2C_{10}H_6N_2C_{10}H_6OH$, analog den früheren β-Naphtholprodukten gewonnen, bildet die Verbindung einen dunkelvioletten, amorphen Niederschlag.

I. 0,0948 g gaben 12,25 ccm N bei 17° und 761 mm.
II. 0,1140 g „ 14,75 ccm N bei 19° „ 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
N	15,18	15,23	15,08 %

2-Methyl-5-nitrobenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{17}H_{12}N_5O_2Cl$. Zur Diazotierung des 2-Methyl-5-nitrobenzolazo-α-naphthylamins hat sich 50° als Temperatur am günstigsten erwiesen. Man erhält das Salz in gelbbraunen, feinen verfilzten Nadeln. Nachstehende Analysen zeigen das Verhalten des Salzes beim Aufbewahren.

		Differenz
I.	0,0514 g gaben nach 1 Tage 3,35 ccm Diazo-N bei 15° und 764,5 mm, entspr. 7,77 % (ber. 7,92 %) .	−0,15 %
II.	0,0490 g gaben nach 2 Tagen 3,2 ccm N bei 18° und 763,5 mm, entspr. 7,69 % Diazo-N	−0,23 „
III.	0,0574 g gaben nach 4 Tagen 3,5 ccm N bei 14° und 770 mm, entspr. 7,35 % Diazo-N	−0,57 „
IV.	0,1008 g gaben nach 8 Tagen 6,15 ccm N bei 21° und 767 mm, entspr. 7,15 % Diazo-N	−0,78 „
V.	0,0876 g gaben nach 2 Wochen 5,25 ccm N bei 22° und 757,5 mm, entspr. 6,91 % Diazo-N . . .	−1,01 „
VI.	0,0854 g gaben nach 3 Wochen 4,9 ccm N bei 20° und 758 mm, entspr. 6,67 % Diazo-N	−1,25 „

2-Methyl-6-nitrobenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{17}H_{12}N_5O_2Cl$, analog den früheren Verbindungen

durch Diazotieren von 2-Methyl-6-nitrobenzolazo-α-naphthylamin bei 45—50° bereitet, bildet es, aus wäßriger Lösung durch Eiskühlung abgeschieden, feine lange, teilweise verzweigte gelbbraune Nadeln. Das nach gutem Abpressen im Vakuumexsiccator getrocknete Salz war analysenrein, verliert aber, wie die Analysen zeigen, beim Aufbewahren einen Teil seines Stickstoffs.

I.	0,0722 g gaben nach 6 Stunden 5,15 ccm N bei 24° und 753 mm, entspr. 8,12% Diazo-N (ber. 7,92%)	Differenz +0,20 %
II.	0,0436 g gaben nach 1 Tage 2,90 ccm N bei 18° und 763,5 mm, entspr. 7,84% Diazo-N	−0,08 „
III.	0,0420 g gaben nach 2 Tagen 2,6 ccm N bei 12° und 759 mm, entspr. 7,41% Diazo-N	−0,51 „
IV.	0,0472 g gaben nach 4 Tagen 2,85 ccm N bei 20° und 770 mm, entspr. 7,13% Diazo-N	−0,78 „
V.	0,0976 g gaben nach 8 Tagen 5,8 ccm N bei 19° und 752 mm, entspr. 6,88% Diazo-N	−1,03 „

Von den vier angeführten Methylnitrobenzolazo-α-naphthalindiazoniumchloriden ist das beständigste dasjenige, welches NO_2 in 5 enthält, während dasjenige mit NO_2 in 3 sich als unbeständigstes erwiesen hat.

Im folgenden sei über einige Versuchsreihen berichtet, die eine Überführung der halogen- bzw. nitrosubstituierten Benzolazo-α-naphthalindiazoniumsalze in die entsprechenden Hydrazinsulfosäuren bezweckte. Als erster Repräsentant solcher Verbindungen ist von J. Tröger und J. Pietrowski (a. a. O.) die p-Chlorbenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure beschrieben, die aus festem p-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid über das entsprechende Diazosulfonat durch Reduktion mit Schwefelammon erhalten wurde. Als nun diese Methode auf weitere analoge Verbindungen übertragen werden sollte, stießen wir bei der Reduktion des Diazosulfonats mit Schwefelammon auf Schwierigkeiten und haben deshalb uns des Zinnchlorürs als Reduktionsmittel bedient. Durch einen Zufall sind wir auch einmal beim Einleiten von SO_2-Gas in die wäßrige Diazoniumsalzlösung direkt zur reinen Hydrazinsulfosäure gelangt, doch muß die Entstehung solcher Verbindungen auf diesem Wege von ganz besonderen Bedingungen abhängig sein, da bei Wiederholung dieser Versuchsreihe meist Gemische und kein einheitliches Produkt resultierte.

m-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazosulfosaures Natrium, $ClC_6H_4N_2.C_{10}H_6N_2SO_3Na$. Läßt man eine konzentrierte wäßrige Lösung des reinen Diazoniumchlorids in eine mit Soda alkalisch gemachte Lösung von Natriumbisulfit einfließen, so fällt erst das metastabile blutrote Salz aus, das beim Stehen in das dunkelrotbraune stabile Salz übergeht. Daß dieses stabile Salz entstanden war, konnte durch das Ausbleiben des Diazo-N-Nachweises festgestellt werden. Aus Wasser von 45° wurde das stabile Salz in kleinen goldgelben verfilzten Nädelchen erhalten.

0,1560 g gaben 0,0276 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,80	5,73 %

m-Chlorbenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure, $C_{16}H_{13}N_4ClSO_3 = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.NHSO_3H$. Die Überführung des vorhergenannten Salzes in die entsprechende Hydrazinsulfosäure gelingt besser, wenn man an Stelle des sonst benutzten Schwefelammons als Reduktionsmittel Zinnchlorür verwendet. Zu diesem Zwecke trägt man die wäßrige Lösung des Diazosulfonats in 25 prozent. Salzsäure ein, welche die berechnete Menge Zinnchlorür enthält. Hierbei scheidet sich die tiefrot gefärbte Hydrazinsulfosäure ab und das Ende der Reduktion ist dann erreicht, wenn die Säure sich gut abgesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit völlig geklärt ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert man, wäscht gut aus, streicht den Niederschlag auf einen Tonteller, trocknet anfangs bei Zimmertemperatur, schließlich bei 105°. Die amorphe Hydrazinsulfosäure diente zur Analyse.

0,1296 g gaben 16,4 mm N bei 18° und 766 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,80	14,84 %

Daß es sich in diesem Produkte um eine Hydrazinsulfosäure handelt, beweist ihre Kondensationsfähigkeit mit Salicylaldehyd.

o-Oxybenzyliden-m-chlorbenzolazo-α-naphthalinhydrazon, $C_{23}H_{17}N_4OCl = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.N{:}CHC_6H_4(OH)$. Wird die vorgenannte Hydrazinsulfosäure mit Salicylaldehyd in wenig Alkohol suspendiert und nach Zusatz einer geringen

Menge konzentrierter Salzsäure im Rohr einige Stunden im Wasserbade erhitzt, so besteht der Rohrinhalt aus dem Chlorhydrat des Hydrazons. Dieses sammelt man nach dem Erkalten, durch scharfes Absaugen es von dem flüssigen Teile des Rohrinhaltes trennend, und setzt das Chlorhydrat mit 10 prozent. Ammoniak zum freien Hydrazon um. Man erhält dieses als gelbroten amorphen Körper, der, da sich ein passendes Krystallisationsmittel bisher nicht finden ließ, gut ausgewaschen und bei 105° getrocknet wurde. Als Schmelzpunkt wurde für das Hydrazon 155—157° ermittelt.

Einer eigenartigen Erscheinung mag hier noch betreffs der m-Chlorbenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure Erwähnung getan sein. Es ist einmal durch einen bisher noch nicht aufgeklärten Zufall gelungen, durch Einleiten von SO_2-Gas in die wäßrige Lösung des reinen m-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorids direkt zu dieser Hydrazinsulfosäure zu kommen. In diesem Falle ergab sich ein blauschwarzes Produkt[1]), das nach dem Auswaschen und Trocknen nachstehende Analysenwerte lieferte.

I. 0,0942 g gaben nach Dennstedt 0,1756 g CO_2, 0,0580 g $BaSO_4$ und 0,0356 g AgCl; die Wasserbestimmung verunglückte.
II. 0,0836 g gaben 10,6 ccm N bei 19° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	50,98	50,85	—	%
H	3,48	—	—	„
N	14,88	—	14,82	„
S	8,51	8,46	—	„
Cl	9,41	9,35	—	„

Bei Wiederholung dieses Versuches wurden meist dunklere Produkte gewonnen, in denen Diazo-N noch nachzuweisen war. Daß eine Sulfurierung durch dies SO_2-Gas erfolgt, wird durch den S-Gehalt bewiesen, daß eine Reduktion außerdem eingetreten, wurde durch die Farbe und die negative Diazo-N-Probe erkannt. Eine analoge p-Bromverbindung wird später noch beschrieben, bei dieser geben auch die H-Bestimmungen darüber Aufschluß, daß es sich um eine Hydrazinsulfosäure handelt. Die Entstehung einer solchen Sulfosäure hat

[1]) Die Färbungen der Hydrazinsulfosäuren hängen von der mehr oder minder kompakten Beschaffenheit der Fällung ab.

nichts Auffallendes, da beim Benzoldiazoniumsalz durch Einleiten von SO_2 unter besonderen Versuchsbedingungen man $C_6H_5N_2C_6H_4NH.NHSO_3H$ direkt in einer Reaktion erhält, während diazotiertes m-Toluidin noch viel leichter die Verbindung $C_7H_7N_2C_7H_6NH.NHSO_3H$ liefert, allerdings andere in dieser Hinsicht geprüfte Diazoniumsalze sich völlig negativ verhalten, wiewohl analoge Hydrazinsulfosäuren sich auf dem Wege der Synthese aufbauen lassen.

Wir haben auch die diazosulfosauren Salze der drei entsprechenden Brombenzolazo-α-naphthaline bereitet und das Salz der p-Verbindung durch Reduktion mit Zinnchlorür in die entsprechende Hydrazinsulfosäure übergeführt, von der schon gesagt, daß durch einen Zufall ihre Darstellung durch Einleiten von SO_2 in die Lösung des entsprechenden Diazoniumchlorids geglückt war.

o-Brombenzolazo-α-naphthalindiazosulfosaures Natrium, $C_{16}H_{10}N_4BrSO_3Na = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2SO_3Na$, man läßt das in Wasser von 40° gelöste o-Brombenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid in eine mit Soda alkalisch gehaltene Natriumbisulfitlösung einfließen. Aus der anfangs blutrot gefärbten Lösung scheidet sich bereits nach kurzem ein ebenso gefärbter flockiger Niederschlag ab, der aus Wasser von 70° in kleinen goldgelben, verfilzten Nädelchen krystallisiert.

I. 0,1586 g gaben 0,0252 g Na_2SO_4.
II. 0,1224 g „ 0,0196 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Na	5,21	5,17	5,19 %

m-Brombenzolazo-α-naphthalindiazosulfosaures Natrium, $C_{16}H_{10}N_4BrSO_3Na$. Das analog der o-Verbindung erhaltene blutrote Produkt krystallisiert aus Wasser von 50 bis 60° in kleinen goldgelben, verästelten Nädelchen.

0,1644 g gaben 0,0256 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,21	5,04 %

p-Brombenzolazo-α-naphthalindiazosulfosaures Natrium, $C_{16}H_{10}N_4BrSO_3Na$, wird zunächst als blutroter, beim Verweilen in der Flüssigkeit braunrot werdender amorpher

Niederschlag erhalten und bildet kleine goldgelbe, verästelte Nädelchen (aus Wasser von 60°).

I. 0,1414 g gaben 0,0224 g Na_2SO_4.
II. 0,1888 g „ 0,0300 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Na	5,21	5,13	5,15 %

p-Brombenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure, $C_{16}H_{13}N_4BrSO_3 = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.NHSO_3H$. Zur Gewinnung dieser Säure läßt man die Lösung des p-brombenzolazo-α-naphthalindiazosulfosauren Natriums (in viel Wasser von 50°) in viel 25 prozent. Salzsäure, welche die zur Reduktion erforderliche Menge von Zinnchlorür gelöst enthält, fließen. Die anfangs dunkelviolette Fällung nimmt nach einiger Zeit eine tiefblauviolette Färbung an, setzt sich ab, wird filtriert, mit Salzsäure nachgewaschen, auf einem Tonteller und schließlich im Exsiccator getrocknet. In zerriebenem Zustande zeigt sie eine blauschwarze Farbe mit cantharidengrünem Schimmer.

0,0990 g gaben 11,2 ccm N bei 20° und 763,5 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,31	13,24 %

Der Charakter der genannten Hydrazinsulfosäure wird durch nachstehendes Kondensationsprodukt bewiesen.

o-Oxybenzyliden-p-brombenzolazo-α-naphthalinhydrazon, $C_{23}H_{17}N_4OBr = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.N{=}CHC_6H_4OH$, dieses Hydrazon entsteht, wenn man die Hydrazinsulfosäure mit Salicylaldehyd, wenig Alkohol und einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 2 Stunden ist die Reaktion beendigt, man sammelt das feste Chlorhydrat des Hydrazons nach dem Erkalten, wäscht mit wenig Alkohol nach, digeriert schließlich mit 10 prozent. Ammoniak und krystallisiert das so gewonnene dunkelrote Hydrazon aus verdünntem Alkohol. Man erhält es so in kleinen weinroten, zu Büscheln vereinigten Blättchen vom Schmp. 198°.

I. 0,0508 g gaben 5,6 ccm N bei 18° und 762 mm.
II. 0,0988 g „ 11,2 ccm N bei 22° „ 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
N	12,6	12,96	13,15 %

Wie schon früher erwähnt, war es auch möglich gewesen, durch Einleiten von SO_2-Gas in eine Lösung von p-Brombenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid zu der vorgenannten, auf anderem Wege bereiteten Hydrazinsulfosäure zu gelangen. Die Diazoniumsalzlösung wurde zu diesem Zwecke bei etwa 50° mit SO_2 gesättigt. Nach eintägigem Stehen hatte sich dann ein äußerst fein verteilter Niederschlag in einer sonst völlig klaren Lösung abgesetzt, der durch Dekantation ausgewaschen und zuletzt im Vakuumexsiccator getrocknet wurde.

I. 0,0770 g gaben 0,1286 g CO_2 und 0,0218 g H_2O.
II. 0,1150 g „ 0,1920 g CO_2, 0,0322 g H_2O, 0,0632 g $BaSO_4$ und 0,0508 g AgBr.
III. 0,0902 g gaben 10,4 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	
C	45,60	45,56	45,55	—	%
H	3,11	3,17	3,13	—	„
N	13,31	—	—	13,26	„
S	7,62	—	7,55	—	„
Br	18,98	—	18,80	—	„

Wiewohl diese Hydrazinsulfosäure nicht krystallinisch war, hat ihre Analyse doch befriedigende Werte ergeben. Ihre Bildungsweise ist eigenartig, doch nicht unwahrscheinlich, wiewohl sie ein Zufallsprodukt und nur unter ganz besonderen Konzentrationsbedingungen der mit SO_2 behandelten Diazoniumsalzlösung zu entstehen scheint. Daß bei ihrer Entstehung solche Bedingungen maßgebend sein müssen, ist aus der von dem einen von uns schon vor längerer Zeit gemachten Beobachtung zu entnehmen, daß Benzoldiazoniumsalzlösung beim Einleiten von SO_2 je nach der Konzentration und dem Säuregehalt drei ganz verschiedene Reaktionsprodukte geben kann, von denen Azobenzolhydrazinsäure, $C_6H_5N_2C_6H_4NH.NHSO_3H$, nur bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen als Hauptprodukt entsteht. Daß Alkalisulfit mit Diazoniumsalz hydrazinsulfosaure Salze liefern kann, ist aus zahlreichen Beispielen in der Literatur ersichtlich. Leider ist uns die Darstellung dieser Säure nur einmal geglückt, bei allen anderen Versuchen erhielten wir Gemische von Diazosulfosäure und Hydrazinsulfosäure.

p-Nitrobenzolazo-α-naphthalindiazosulfosaures Natrium, $C_{16}H_{10}N_5SO_5Na = NO_2C_6H_4N_2C_{10}H_6N_2SO_3Na$, wurde analog den vorgenannten diazosulfosauren Salzen bereitet. Die nach zweitägigem Stehen gesammelte stabile Form des Salzes gab nach dem Krystallisieren aus Wasser von 60° kleine verfilzte, goldgelbe Nädelchen.

I. 0,0756 g gaben 0,0130 g Na_2SO_4.
II. 0,1168 g „ 0,0202 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Na	5,65	5,57	5,60 %

Daß aber auch Hydrazinsulfosäuren mit NO_2-Substituenten im Benzolkern zu erhalten sind, lehren nachstehende Versuche.

Wir sind zu einer 2-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure, $C_{17}H_{15}N_5SO_5 = (CH_3)(NO_2)C_6H_3N_2C_{10}H_6NH.NHSO_3H$, gelangt, als wir eine auf 45—50° erwärmte konzentrierte, wäßrige, mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von 2-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid zu wiederholten Malen mit SO_2-Gas sättigten. Die anfangs lehmfarbige kolloidale Lösung schied schließlich einen blauviolett bis schwarz erscheinenden Niederschlag ab, der zunächst durch häufiges Dekantieren ausgewaschen, dann an der Luft und schließlich bei 105° getrocknet wurde.

I. 0,0808 g gaben 0,1504 g CO_2, 0,0270 g H_2O und 0,0464 g $BaSO_4$.
II. 0,0966 g „ 14,4 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	50,85	50,78	— %
H	3,77	3,74	— „
S	7,99	7,89	— „
N	17,46	—	17,39 „

Eine weitere isomere Säure wurde über das Diazosulfonat bereitet.

2-Methyl-5-nitrobenzolazo-α-naphthalindiazosulfosaures Natrium, $C_{17}H_{12}N_5SO_5Na = (CH_3)(NO_2)C_6H_3N_2C_{10}H_6N_2SO_3Na$. In der üblichen Weise bereitet, bildet das Salz einen blutroten amorphen Niederschlag, der nach 48 Stdn. eine rotbraune Farbe angenommen hatte und nach dem Krystallisieren aus wenig Wasser von 50° rötlichgelbe, feine verfilzte Nädelchen bildet.

0,1286 g gaben 0,0196 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,45	4,94 %

Aus diesem in Wasser von 50° gelöstem Salze schied Salzsäure die freie 2-Methyl-5-nitrobenzolazo-α-naphthalindiazosulfosäure, $C_{17}H_{13}N_5SO_5$, in schwarzbraunem amorphen Zustande ab, die nach dem Trocknen im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz zur Analyse diente.

0,1908 g gaben 0,3568 g CO_2, 0,0558 g H_2O und 0,1015 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,11	51,02 %
H	3,28	3,27 „
S	8,02	7,31 „

Durch Einfließenlassen einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Diazosulfosäure in 25 proz. Salzsäure, welche die berechnete Menge Zinnchlorür enthielt, erhält man nach etwa einstündigem Stehen des Gemisches in der Kälte die 2-Methyl-5-nitrobenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure, $C_{17}H_{15}N_5SO_5 = (CH_3)(NO_2)C_6H_3N_2C_{10}H_6NH.NHSO_3H$. Der rötlichviolette Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Salzsäure erst an der Luft, dann bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält die Sulfosäure auf diese Weise als ein tiefblauschwarzes amorphes Produkt mit cantharidengrünem Oberflächenschimmer.

I. 0,1537 g gaben 0,2862 g CO_2, 0,0520 g H_2O und 0,0888 g $BaSO_4$.
II. 0,0946 g „ 14 ccm N bei 17° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	50,85	50,83	— %
H	3,77	3,79	— „
S	7,99	7,94	— „
N	17,46	—	17,40 „

Wiewohl die Analyse ein sehr befriedigendes Resultat ergab, so haben wir doch, da der Unterschied in den Analysenwerten zwischen einer Diazo- und einer Hydrazinsulfosäure nur ein geringer ist, mit der vorgenannten Hydrazinsulfosäure eine Kondensation mit Salicylaldehyd ausgeführt. Wenn tatsächlich es sich in dem analysierten Produkte um eine Hydrazinverbindung handelt, so mußte diese unter Abspaltung der

Sulfosäuregruppe bei der Kondensation ein Hydrazon ergeben, was denn auch der Fall war. Erwärmt man die mit Alkohol durchfeuchtete Hydrazinsulfosäure mit der berechneten Menge Salicylaldehyd und einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man das blauviolett gefärbte Hydrazonchlorhydrat. Nach dem Erkalten saugt man dieses ab, macht durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak das Hydrazon frei, das ein fuchsinrotes amorphes Produkt bildete und für das ein geeignetes Krystallisationsmittel bisher nicht sich ausfindig machen ließ. Für dieses o-Oxybenzyliden-2-methyl-5-nitrobenzolazo-α-naphthalinhydrazon, $C_{24}H_{19}N_5O_3 = (CH_3)(NO_2)C_6H_3N_2C_{10}H_6NH.N{:}CHC_6H_4OH$ wurde als Schmp. 165° ermittelt.

Nachstehende Analysen bestätigen, daß es sich um das gewünschte Hydrazon handelt, daß mithin tatsächlich das Ausgangsmaterial eine Hydrazinsulfosäure gewesen ist.

I. 0,0486 g gaben 0,1204 g CO_2 (Wasserbest. verunglückt).
II. 0,0886 g „ 0,2196 g CO_2 und 0,0372 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	67,73	67,59	67,60 %
H	4,50	—	4,70 „

Durch die letztgenannten Versuchsreihen ist tatsächlich der Beweis erbracht, daß sich halogen- und nitrosubstituierte Derivate von Benzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure bereiten lassen, daß aber ihre Darstellung große Schwierigkeiten bieten kann. Wiewohl es uns gelungen ist, durch direkte Einwirkung von SO_2 auf die Diazoniumsalzlösung Produkte zu erhalten, deren vollständige Analyse für die Bildung von Hydrazonsulfosäuren zu sprechen scheint, so ist dieser neuen Bildungsweise so lange kein besonderer Wert beizumessen, so lange die Versuchsbedingungen, unter denen ein einwandfreies Produkt erhalten wird, noch nicht festgelegt sind.

Beiträge zur Kenntnis des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds

Von

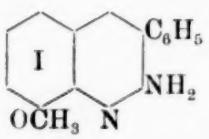
J. Tröger und **St. Gerö**

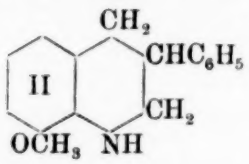
(Eingegangen am 21. Mai 1926.)

Als Ausgangsmaterial diente der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd, dessen Darstellung zuerst von J. Tröger und E. Dunker[1]) beschrieben und dessen großes Reaktionsvermögen von genannten Autoren sowie von J. Tröger und H. Fromm[2]) erkannt wurde. An diesem Aldehyde sollte die Brauchbarkeit der Friedländerschen Chinolinsynthese ermittelt und in den nach diesem Verfahren gewonnenen Chinolinderivaten der Einfluß des o-ständigen (OCH_3) geprüft werden, da nach noch nicht veröffentlichten, im hiesigen Institute ausgeführten Untersuchungen diese Gruppe gemeinsam mit einem β-ständigen (SO_2R) sich als sterisch hindernd erwiesen hat. Auf die genannte Synthese selbst ist (OCH_3) ohne nachteiligen Einfluß ; mit Aceton liefert der Aldehyd das o-Methoxychinaldin, das schon von O. Doebner und W. v. Miller[3]) aus o-Anisidin durch Erhitzen mit Paraldehyd und Salzsäure erhalten und auch schon zu einer Tetrahydroverbindung reduziert worden ist. Mit Acetophenon gibt der Aldehyd das gleichfalls schon bekannte ölige o-Methoxy-α-phenylchinolin, welches Doebner[4]) durch Erhitzen von Phenyl-o-methoxycinchoninsäure, die aus o-Anisidin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd gewonnen war, erhalten hat. Reduktion dieser öligen Chinolinbase mit Zinn und Salzsäure führte zu dem mit Wasserdampf flüchtigen, aber festen Py-Tetrahydro-o-methoxy-α-phenylchinolin. Eine Hydrierung

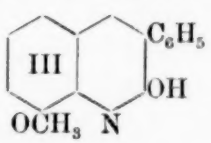
[1]) Dies. Journ. [2] **111**, 207 (1925).
[2]) Dies. Journ. [2] **111**, 217 (1925).
[3]) Ber. **17**, 1705 (1884).
[4]) Ann. Chem. **249**, 107 (1888).

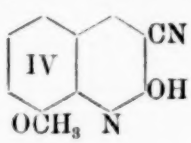
im Benzolkern war ausgeschlossen, da in diesem Kerne bereits (OCH_3) als Substituent vorhanden ist, der eine Hydrierung verhindert. Mit Benzylcyanid kondensiert sich der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd zu dem o-Methoxy-α-amido-β-phenylchinolin (Formel I). Bei dieser Kondensation wandern die Wasserstoffatome der Amidogruppe vom Aldehyd zum N des Benzylcyanids und geben die α-ständige Amidogruppe. Möglicherweise ist hier auch Tautomerie anzunehmen, so daß im Pyridinkern an Stelle von $-N=C(NH_2)-$ auch die Konfiguration $—NH—C(NH)—$ denkbar ist. Diese gut krystallisierende Chinolin-





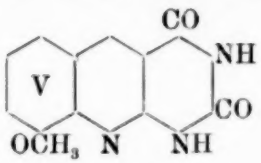
base, die zur Salz- und Doppelsalzbildung fähig ist, geht bei der Reduktion in Py-Tetrahydro-o-methoxy-β-phenylchinolin (Formel II) über, ein Isomeres des schon erwähnten Py-Tetrahydro-o-methoxy-α-phenylchinolins. Bei der Reduktion, die zu Produkt II geführt hat, ist außer der Hydrierung des Pyridinkerns die Abspaltung der α-ständigen Amidogruppe erfolgt. Dasselbe Hydrierungsprodukt wurde auch erhalten, als die Dibenzylverbindung der α-Amidobase hydriert wurde, in diesem Falle war außer der Hydrierung die Abspaltung von Dibenzylamin eingetreten. Salpetrige Säure verwandelt die Verbindung I in o-Methoxy-β-phenylcarbostyril (Formel III), bei dem gleichfalls Tautomerie anzunehmen ist und dessen Reduktion an der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung in Salzsäure scheiterte.





Mit Cyanessigester kondensiert sich der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd zu o-Methoxy-β-cyancarbostyril (Formel IV). Verseifung dieser Cyanverbindung führte zur o-Methoxycarbostyril-β-carbonsäure, die wir auch direkt durch Kondensation des Aldehyds mit Malonsäure gewinnen und durch Analyse des Silbersalzes näher charakterisieren konnten. Reduktion der Verbindung IV mit Zinn und Salzsäure gab nach Alkalisieren

ein ziemlich klares Destillat beim Abblasen mit Wasserdampf, das mit Eisenchlorid die für viele Tetrahydrochinolinderivate charakteristische Rotfärbung zeigte. Es gelang jedoch nicht, die Isolierung einer einwandfreien Hydroverbindung sowie der Nachweis von NH_3, der von einer etwaigen Spaltung oder Zerstörung hätte herrühren können. Es ist daher anzunehmen, daß die β-ständige (CN)-Gruppe für den Fall, daß sie reduziert war, fester als (NH_2) in α-Stellung sitzt. Eine Kondensation des Aldehyds mit Barbitursäure führte zur Verbindung (V), in der ein Diketotetrahydro-o-methoxychinolindiazin oder o-Meth-

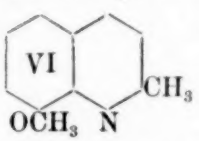


oxy-2,4-dioxychinopyrimidin vorliegt. In diesem Pyrimidinderivat sind die basischen Eigenschaften des Chinolinkerns erloschen, es zeigt vielmehr sauren Charakter, bildet Natrium- und Silbersalz sowie eine Monobenzoylverbindung. Spaltung ergibt neben Harnstoff dieselbe o-Methoxycarbostyril-β-carbonsäure, welches aus Malonsäure durch Aldehyd ensteht.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial diente m-Oxybenzaldehyd, ein technisches Produkt, die Nitrierung desselben und Isolierung des 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyds geschah nach der Vorschrift von Fr. Rieche[1]), die Reduktion zum 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd nach dem von J. Tröger und E. Dunker (a. a. O.) ausgearbeiteten Verfahren.

o-Methoxychinaldin (Formel VI), $C_{11}H_{11}ON$, diese von O. Doebner und W. v. Miller (a. a. O.) schon auf anderem



Wege erhaltene Chinolinbase entsteht, wenn man 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit überschüssigem Aceton in alkoho-

[1]) Ber. 22, 2347 (1889).

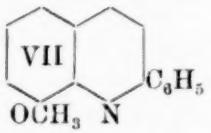
lischer Lösung in Gegenwart einiger Tropfen Natronlauge einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das feste Reaktionsprodukt aus Benzol wiederholt krystallisiert. Die so gewonnenen weißen Prismen zeigten den Schmp. 125°, der mit dem von genannten Autoren gefundenen Schmelzpunkt übereinstimmt.

Zur weiteren Charakterisierung der Base wurde das bisher noch unbekannte Goldsalz, $C_{11}H_{11}ON.HAuCl_4$, bereitet. Dasselbe fällt sofort in langen braunen Nadeln aus, wenn man Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base fügt. Das Salz schmilzt bei 153° unter Zersetzung.

0,467 g gaben 0,0179 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au	38,33	38,40 %

α-Phenyl-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{13}ON$ (Formel VII).

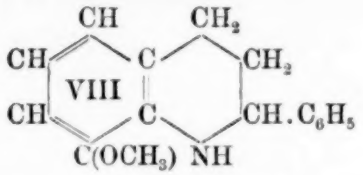


Diese gleichfalls schon von O. Doebner (a. a. O.) bereitete Verbindung entsteht glatt, wenn man 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit Acetophenon in alkoholischer Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge etwa 1 Tag bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein öliges Produkt, dem man nach dem Lösen in Salzsäure das nicht in Reaktion getretene Acetophenon durch Ausäthern entzieht. Da das α-Phenyl-o-methoxychinolin ein dickes rotes Öl bildete, so wurde es zur Identifizierung in sein Platinsalz, $(C_{16}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ verwandelt. Dieses Salz scheidet sich sofort in rotbraunen Nadeln bei Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base ab und gab beim Umkrystallisieren aus alkoholischer Salzsäure lange Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind und sich bei 195—197°, ohne zu schmelzen, zersetzen.

0,1002 g verloren bei 105° an Gewicht 0,0040 g u. gaben 0,0216 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	4,09	4,0 %
Pt	21,3	21,55 „

Py-Tetrahydro-α-phenyl-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{17}NO$ (Formel VIII). Zu dieser Verbindung gelangt man,



wenn man α-Phenyl-o-methoxychinolin in einem Gemisch von konzentrierter und rauchender Salzsäure mit einem möglichst reaktionsfähigen Zinn erhitzt. Am besten hat sich bei früheren Versuchen zu diesem Zwecke ein blattähnliches Handelszinn (kein Stanniol) geeignet. Die Reaktionsflüssigkeit war anfangs dunkelrot, später hellrot, dunkelgelb und nach etwa 10 stündigem Erhitzen hellgrün, nahezu farblos. Nach dem Alkalisieren mit Natronlauge ließ sich mit Wasserdampf die hydrierte Base abblasen. Sie bildet weiße, bei 58° schmelzende Blättchen, ist in Wasser schwer, in Alkohol, Äther und Mineralsäuren leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid die für hydrierte Chinolinbasen charakteristische Rotfärbung. Ein festes, an der Luft leicht zerfließliches, in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat kann man durch Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung der Base bereiten.

Benzoylverbindung, $C_{23}H_{21}NO_2$. Zu dieser Verbindung, welche den Benzoylrest am N gebunden enthält, gelangt man, wenn man vorgenanntes Chlorhydrat nach Schotten-Baumann benzoyliert. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in langen weißen Nadeln, die bei 104° schmelzen und beim Liegen sich bräunen.

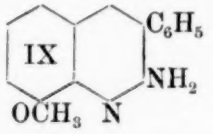
0,0929 g gaben 0,2740 g CO_2 und 0,0546 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,47	80,44 %
H	6,14	6,53 „

Um diese Benzoylverbindung zu spalten, wurde sie 6 Stdn. mit Salzsäure im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Hierbei wurde neben Benzoesäure die Chinolinbase zurückerhalten, deren Schmelzpunkt etwas tiefer, bei 57° gefunden wurde. Die Entstehung der Benzoylverbindung ist ein Beweis für die im Pyridinkern erfolgte Hydrierung. Eine gleichzeitige Hydrierung

des Benzolkerns ist von vornherein ausgeschlossen, weil dieser einen Substituenten enthält.

α-Amino-β-phenyl-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{14}N_2O$ (Formel IX). Diese bisher noch unbekannte Verbindung wird



erhalten, wenn man Benzylcyanid mit 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung in Gegenwart einiger Tropfen Natronlauge etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das gelbe krystallinische Reaktionsprodukt aus Eisessig reinigt. Die gereinigte Verbindung bildet schön gelb gefärbte hexagonale Prismen, die in Alkohol, Äther, Benzol schwer löslich, in Wasser unlöslich, in Eisessig und Mineralsäuren löslich sind, in letzterem Falle unter Salzbildung. Die Base schmilzt bei 222°.

I. 0,1134 g gaben 0,3188 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.
II. 0,1277 g „ 12,4 ccm N bei 20° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	76,77	76,67	— %
H	5,64	5,49	— „
N	11,20	—	11,16 „

Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2O.HCl$, scheidet sich aus einer Lösung der Base in heißer alkoholischer Salzsäure beim Erkalten in weißen rhombischen Säulen aus und schmilzt bei 238° unter Zersetzung.

0,1241 g gaben 0,0604 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	12,35	12,07 %

Quecksilberchloridsalz, $(C_{16}H_{14}N_2O)_2H_2HgCl_4$, entsteht sofort in Form weißer Nadeln, wenn man zur Chlorhydratlösung Quecksilberchlorid gibt. Aus verdünnter alkoholischer Salzsäure konnten lange Nadeln gewonnen werden, die beim Erhitzen sich, ohne vorher zu schmelzen, zersetzen.

0,1716 g gaben 0,0467 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	23,6	23,46 %

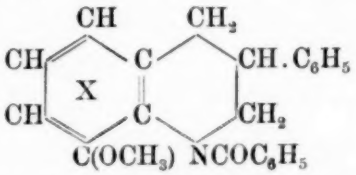
Golddoppelsalz, $C_{16}H_{14}N_2O.HAuCl_4$, das aus dem Chlorhydrat bereitete Salz bildet lange kirschrote Nadeln und wurde zwecks Reinigung aus alkoholischer Salzsäure krystallisiert.

0,1079 g gaben 0,0358 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au	33,38	33,16 %

Reduktion des o-Methoxy-α-amino-β-phenylchinolins unter Bildung von Py-Tetrahydro-β-phenyl-o-methoxychinolin. Ganz analog wie J. Tröger und A. Ungar[1]) an den α-Amido-β-arylsulfonchinolinen es gezeigt haben, wird auch an dem α-Amino-β-phenyl-o-methoxychinolin die α-ständige Amidogruppe bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure als Ammoniak abgespalten. Außerdem erfolgt noch die Hydrierung am Pyridinkern, nicht aber am Benzolkern, da letzterer wegen der anwesenden (OCH_3)-Gruppe eine Hydrierung nicht erfahren kann. Zwecks Reduktion wurde die Ausgangsbase in einem Gemisch von konzentrierter und rauchender Salzsäure mit Zinn etwa 1 Tag erhitzt. Die anfangs grüne Lösung wurde immer heller, schließlich farblos, ein Zeichen, daß die Reduktion beendet ist. Nach dem Alkalischmachen wurde die hydrierte Base mit Wasserdampf abgeblasen und mittels Äther dem Destillat entzogen. Die Base selbst ist ein festes, aus weißen sternförmig angeordneten Nadeln bestehendes Produkt vom Schmp. 61°. Ihr Chlorhydrat wurde durch Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung der Base in Form weißer Krystalle erhalten, die beim Erhitzen, ohne einen Schmelzpunkt zu besitzen, sich zersetzen. Das so bereitete Chlorhydrat wurde zur Charakterisierung nach Schotten-Baumann benzoyliert.

N-Benzoyl-Py-tetrahydro-β-phenyl-o-methoxychinolin, $C_{23}H_{21}O_2N$ (Formel X). Wird das in wenig Wasser



gelöste Chlorhydrat nach dem Alkalizusatz mit Benzoylchlorid geschüttelt, so scheiden sich nach kurzem Schütteln (etwa

[1]) Dies. Journ. [2] 112, 243 (1925).

20 Minuten) weiße Krystalle genannter Benzoylverbindung ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in weißen Blättchen, die in Alkohol und Äther leicht löslich sind und bei 100° schmelzen.

0,0800 g gaben 0,2358 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.

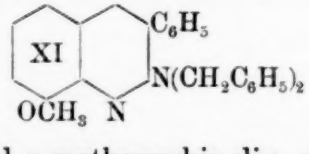
	Berechnet:	Gefunden:
C	80,47	80,40 %
H	6,14	6,60 „

Durch 6 stündiges Erhitzen der genannten Benzoylverbindung mit Salzsäure im Rohr bei Wasserbadtemperatur erfolgte Aufspaltung in Benzoesäure und Base, die dem alkalisch gemachten Rohrinhalte durch Äther entzogen und durch Abdunsten der gut getrockneten ätherischen Lösung vom gleichen Schmp. 61° wie die mit Wasserdampf destillierte Base erhalten wurde.

Das Py-Tetrahydro-β-phenyl-o-methoxychinolin (Schmp. 61°) zeigt ähnliche Eigenschaften wie das früher schon erwähnte Py-Tetrahydro-α-phenyl-o-methoxychinolin (Schmp. 58°), auch die Schmelzpunkte der beiden Benzoylverbindungen (100° bzw. 104°) liegen nur wenig Grade auseinander.

Daß die α-ständige Amidogruppe auch nach der Benzylierung bei der Reduktion als Dibenzylamin abgespalten wird, lehrte der nachstehende Versuch.

α-Dibenzylamino-β-phenyl-o-methoxychinolin, $C_{30}H_{26}N_2O$ (Formel XI). Zur Gewinnung dieser Verbindung



wurde α-Amino-β-phenyl-o-methoxychinolin mit Benzylchlorid und alkoholischem Natriumäthylat 12 Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt, nach vollendeter Umsetzung die das Dibenzylderivat enthaltende alkoholische Lösung vom darin suspendierten Kochsalz durch Filtrieren getrennt, nach weiterem Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaktion das überschüssige Benzylchlorid durch Ausschütteln mit Äther entzogen und schließlich durch Alkalisieren die Benzylverbindung gefällt. Man erhält sie so in Form von ganz schwach gelb gefärbten breiten Nadeln. Diese schwache Färbung bleibt auch nach

dem Umkrystallisieren bestehen, doch ist es auffallend, daß die nicht benzylierte Aminoverbindung intensiv gelbe Krystalle liefert. Die Dibenzylverbindung schmilzt bei 183°, also wesentlich niedriger als das Ausgangsmaterial (Schmp. 222°), aus dem sie bereitet ist.

0,0633 g gaben 0,1950 g CO_2 und 0,0364 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	83,72	84,08 %
H	6,10	6,44 „

Daß es sich um eine Dibenzyl- und nicht um eine Monobenzylverbindung handelt, geht aus der Analyse hervor, da letztgenannte Verbindung 81,18% C und 5,94% H verlangt.

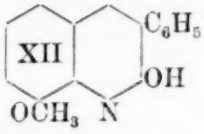
Bei der in der früher schon beschriebenen Weise ausgeführten Reduktion dieser Dibenzylverbindung mit Zinn und Salzsäure wurde unter Abspaltung der Dibenzylaminogruppe unter gleichzeitiger Hydrierung des Pyridinkerns das Py-Tetrahydro-β-phenyl-o-methoxychinolin erhalten und letzteres nach der Benzoylierung durch den Schmelzpunkt seiner früher schon beschriebenen Benzoylverbindung identifiziert.

Analoge Resultate haben J. Tröger und A. Ungar (a. a. O.) bei den α-Dimethyl- und α-Dibenzylamino-β-(p)-toluolsulfonchinolin erzielt, die bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure den Sulfonrest als p-Thiokresol abspalteten und unter gleichzeitigem Verlust der α-ständigen Dialkylaminogruppe das Py-Tetrahydrochinolin gaben.

Zum Nachweis des abgespaltenen Dibenzylamins wurde der alkalische Destillationsrückstand, aus dem nach vollendeter Reduktion das Py-Tetrahydro-β-phenyl-o-methoxychinolin mittels Wasserdampf abgeblasen war, ausgeäthert und in die gut getrocknete ätherische Lösung HCl-Gas eingeleitet. Hierbei wurde ein weißes krystallinisches Chlorhydrat vom Schmp. 253° erhalten. Der Schmelzpunkt liegt allerdings etwas niedriger, da in der Literatur für Dibenzylaminchlorhydrat der Schmp. 256° angegeben ist, doch dürfte hiernach kein Zweifel mehr bestehen, daß die Dibenzylamingruppe tatsächlich bei der Reduktion abgespalten wird.

α-Oxy-β-phenyl-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{13}NO_2$ (Formel XII). Dieses Carbostyrilderivat entsteht äußerst glatt, wenn man α-Amino-β-phenyl-o-methoxychinolin mit salpetriger Säure

behandelt. Man gibt zu diesem Zwecke zu der in Eisessig gelösten Aminoverbindung eine verdünnte Natriumnitritlösung

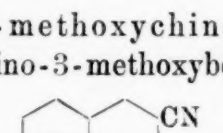


und erhitzt auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich dann das Carbostyrilderivat in hellbraunen Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig in Form schöner durchsichtiger, hexagonaler Säulen von schwach bräunlicher Farbe erhalten worden. In Alkohol und Äther ist diese Verbindung schwer, in Wasser unlöslich und schmilzt bei 191°.

0,0589 g gaben 0,1645 g CO_2 und 0,0924 g H_2O.
0,1275 g „ 6,5 ccm N bei 20° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,46	76,48 %
H	5,27	5,52 „
N	5,58	5,84 „

α-Oxy-β-cyan-o-methoxychinolin, ($C_{11}H_8N_2O$ (Formel XIII). Wird 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit über-



schüssigem Cyanessigester in alkoholischer Lösung im Wasserbade erhitzt, so erfolgt, wenn man, um einer Verseifung der Cyangruppe vorzubeugen, den Zusatz von wenig Alkali unterläßt, keine Kondensation, dieselbe trat aber ein, als nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin noch weitere 2—3 Stunden erhitzt wurde. Hierbei schieden sich schön gelbe, seidenglänzende Nadeln während des Erhitzens aus, deren Menge sich beim Erkalten vermehrte. Bei Wiederholung des Kondensationsversuches konnte festgestellt werden, daß, wenn man von vornherein Pyridin zugibt, eine Erhitzungszeit von etwa 4 Stunden zur Vollendung der Reaktion ausreichend ist. In Alkohol, Äther und Eisessig ist die Verbindung schwer löslich, in Wasser ist sie unlöslich, in Säure, Lauge und Ammoniak aber löslich. Nach wiederholtem Umkrystallisieren schmolz sie bei 252—253° unter Zersetzung.

0,0498 g gaben 0,1208 g CO_2 und 0,0188 g H_2O.
0,1012 g „ 12,4 ccm N bei 23° und 754 mm.

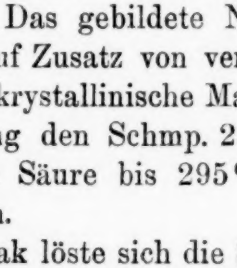
	Berechnet:	Gefunden:
C	66,00	66,15 %
H	4,00	4,10 „
N	14,00	13,90 „

Ein Reduktionsversuch mit diesem amphoter reagierenden α-Oxy-β-cyan-o-methoxychinolin bot große Schwierigkeiten. Es wurde wie bei früheren Versuchen mit Zinn und Salzsäure reduziert, doch ist es nicht gelungen, ein einwandfreies Hydrierungsprodukt in hinreichender Menge zu fassen. Daß eine Reduktion erfolgt und daß bei dieser die CN-Gruppe unberührt geblieben ist, lehren aber unsere Versuche. Destilliert man nach abgeschlossener Reduktion die alkalisch gemachte Lösung mit Wasserdampf, so erhält man ein klares Destillat, daß die für Tetrahydrochinolinderivate charakteristische rote Färbung mit Eisenchlorid lieferte. Diese Färbung beobachteten wir nur in dem wäßrigen Destillate, die noch saure Reduktionsflüssigkeit zeigt dieselbe nicht, auch geht beim Ausschütteln des Destillats oder des Destillationsrückstandes mit Äther die Substanz, welche die Färbung erzeugt, nicht in den Äther über, im Gegenteil, das wäßrige, der Ätherausschüttelung unterworfene Destillat zeigt die genannte Farbenreaktion stärker als vor dem Ausäthern. Ein Versuch, durch Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Ausschüttelung ein Chlorhydrat einer hydrierten Chinolinbase zu erhalten, hat nur eine Trübung, aber keinen nennenswerten Niederschlag ergeben. Gibt man zu dieser mit HCl gesättigten ätherischen Lösung etwas Wasser und verdunstet dann die Lösung, so bleibt eine äußerst geringe Menge kleiner nadelförmiger Krystalle zurück, die zu einer weiteren Untersuchung nicht ausreichten. Im Destillat war Ammoniak nicht zu erkennen, der bei der Reduktion der CN-Gruppe bzw. bei der Aufspaltung des Chinolinringes hätte entstehen können. Das der Reduktion unterworfene Ausgangsmaterial hatte nach dem Lösen in einem Gemisch von konzentrierter und rauchender Salzsäure eine hellgrüne Lösung gegeben, die beim etwa 10 stündigen Erhitzen mit Zinn völlig farblos geworden war.

Verseifung des α-Oxy-β-cyan-o-methoxychinolins führte zu

der entsprechenden Carbonsäure, die man auch, wie später gezeigt wird, durch Kondensation von 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit Malonsäure erhalten kann.

α-Oxy-o-methoxychinolin-β-carbonsäure, $C_{11}H_9NO_4$ (Formel XIV). Die Verseifung der entsprechenden Cyanverbin-



dung vollzieht sich sehr glatt, wenn man sie längere Zeit mit Natronlauge erwärmt. Das gebildete Natriumsalz der Säure bleibt in Lösung, die auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die Carbonsäure als weiße krystallinische Masse abscheidet. Während die Cyanverbindung den Schmp. 253° zeigt, konnte bei der aus ihr erhaltenen Säure bis 295° ein Schmelzen noch nicht beobachtet werden.

In kaltem Ammoniak löste sich die Säure leicht im Gegensatz zur Cyanverbindung, die darin nur in der Wärme löslich ist und gibt mit Silbernitrat ein Silbersalz, $C_{11}H_7NO_4Ag_2$.

0,0746 g gaben 0,0372 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	49,86	49,84 %

Da zwei Ag-Atome in die Säure eingetreten sind, so ist anzunehmen, daß sowohl das H der Carboxylgruppe als auch das H der Hydroxylgruppe einen Ersatz durch Ag erfahren hat.

Mit Barbitursäure liefert der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd bei der Kondensation nachstehendes Derivat.

o-Methoxy-2,4-diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-chinolindiazin, $C_{12}H_9N_3O_3$ (Formel V). Zu diesem Produkt, das man auch als ein Chinopyrimidinderivat ansehen kann, gelangt man, wenn man äquivalente Mengen von Barbitursäure und α-Amino-3-methoxybenzaldehyd aufeinander einwirken läßt, indem man zur warmen wäßrigen Lösung des ersteren die alkoholische Lösung des letzteren gibt. Hierbei entsteht eine rote geschmolzene Masse, die beim Schütteln in ein gelbes Pulver übergeht, das durch eine geringe Menge eines rötlichen Körpers verunreinigt ist. Zur Vollendung der Reaktion erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Man gewinnt auf diese Weise ein gelbes Produkt, das von

etwaigen Verunreinigungen durch Auskochen mit Alkohol und mit Wasser befreit wird. Aus siedendem Eisessig kann man die Verbindung in schönen großen Nadeln gewinnen. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in Wasser, leichter löst sie sich in heißem Eisessig mit gelbroter Farbe. Auch in Mineralsäuren ist sie löslich, bildet aber mit diesen keine faßbaren Salze, sie schmilzt bei 273—276°.

Durch die Analyse konnte festgestellt werden, daß die beim bloßen Zusammengeben der Lösungen der Komponenten entstehende Fällung ein Produkt darstellt, bei dem der Ringschluß zum Pyrimidinkern noch nicht eingetreten. Eine derartige Fällung war sehr hygroskopisch und zeigte in wäßriger Lösung eine sehr schöne grün bis blaue Fluorescenz. Die Versuche, den Ringschluß zu bewirken, wurden mit verschiedenen Kondensationsmitteln, wie Natronlauge, Essigsäureanhydrid, schließlich aber auch durch bloßes Erhitzen wiederholt. Die Vorgänge waren ähnlich wie bei der erstgenannten Versuchsreihe, äußerlich läßt sich nicht feststellen, ob ein Ringschluß eingetreten oder nicht. Das Reinigen geschah gleichfalls analog dem früher Gesagten und auch der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig ermittelte Schmp. 276—277° liegt nur wenige Grade höher als im ersten Falle. Wiewohl die Verbindung in Mineralsäuren sich löst, bildet sie keine Salze mit diesen, sondern krystallisiert aus Säurelösung unverändert wieder aus. Der saure Charakter der Verbindung ist besser ausgeprägt und es gelang die Darstellung eines Natrium- und eines Silbersalzes, auch ließ sich die Verbindung benzoylieren. Diese letztgenannten Reaktionen finden ihre Erklärung darin, daß die Diketoverbindung in tautomerer Form aufzutreten vermag. Die Analysen der zuerst erhaltenen hygroskopischen Verbindung vom Schmp. 273—276° gaben viel niedere, aber übereinstimmende Werte als wie die bei 276—277° schmelzende Verbindung, so daß man annehmen muß, daß durch Weglassung des Katalysators oder Abkürzung der Erhitzungszeit der Ringschluß gar nicht oder in sehr beschränktem Maße eingetreten ist. Daß aber bei genügendem Erhitzen oder Anwendung einer katalytisch wirkenden Substanz man den Ringschluß vollständig erreichen kann, wird durch nachstehende Analysen bewiesen.

I. 0,1553 g gaben 0,3361 g CO_2 und 0,0574 g H_2O.
II. 0,1497 g „ 0,3228 g CO_2 „ 0,0536 g H_2O.
III. 0,1332 g „ 0,2887 g CO_2 „ 0,0496 g H_2O.
IV. 0,1301 g „ 15,7 ccm N bei 24° und 763 mm.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	59,26	59,04	58,85	59,10	— %
H	3,79	4,10	4,00	4,14	— „
N	17,30	—	—	—	17,60 „

Wie schon erwähnt, hat die Verbindung saure Eigenschaften, dies wird durch Annahme einer tautomeren Formel verständlich, wenn man in dem Pyrimidinkern eine Wanderung des H vom NH zu der Carbonylgruppe unter Bildung von —C(OH) sich eingetreten denkt. Es scheint aber, daß diese H-Verschiebung nicht bei beiden NH-Gruppen erfolgt, da man sonst eine Dinatrium- bzw. Disilberverbindung erhalten müßte, während der Versuch nur zu Mononatrium- und Monosilbersalz geführt hat.

Mononatriumverbindung, $C_{12}H_8N_3O_3Na$. Dieselbe scheidet sich aus der heißen Lösung des Kondensationsproduktes in verdünnter Natronlauge beim Erkalten in gelben Flocken ab.

0,1592 g gaben 0,0421 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	8,68	8,56 %

Eine Dinatriumverbindung, $C_{12}H_7N_3O_3Na_2$, würde 16,03 % Na verlangen.

Monosilberverbindung, $C_{12}H_8N_3O_3Ag$, wird aus der Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat in Form von gelbgrünlichen Flocken gefällt.

0,1161 g gaben 0,0356 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	30,86	30,65 %

Monobenzoylverbindung, $C_{19}H_{13}N_3O_4$, diese entsteht, wenn man das Kondensationsprodukt in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid kräftig schüttelt. Es scheidet sich hierbei sehr bald die Benzoylverbindung in hellgelb gefärbten Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol lange, große weiße Nadeln bilden, die in Alkohol

leicht löslich sind und in alkoholischer sowohl wie in wäßriger Lösung eine auffallend starke Fluorescenz erzeugen. Der Schmelzpunkt liegt bei 242—243°.

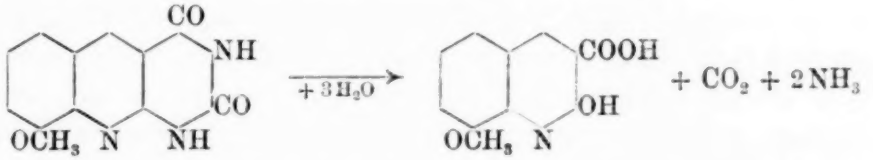
0,1081 g gaben 0,2606 g CO_2 und 0,0396 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,6	65,8 %
H	3,74	4,08 „

Eine Dibenzoylverbindung, $C_{12}H_7O_3N_3(COC_6H_5)_2$, kann nicht vorliegen, da für diese sich ein höherer C-Wert 69,18% berechnet.

Man erhält also, wie aus dem Mitgeteilten ersichtlich, nur Monoderivate, sowohl bei der Salzbildung, als auch bei dem Eintritt von Benzoyl. Es muß vorläufig unentschieden bleiben, an welcher Stelle das Metallatom bei der Salzbildung und die Benzoylgruppe bei der Benzoylierung in dem Pyrimidinkern aufgenommen wird, da infolge zweier anwesender NH- bzw. CO-Gruppen zwei Möglichkeiten denkbar sind.

Wird das Barbitursäurekondensationsprodukt mit wäßriger Natronlauge im Rohr 3 Stunden auf 200° erhitzt, so läßt sich nach dem Öffnen des Rohres Ammoniak und Kohlensäure nachweisen. Letztere wird nach dem Ansäuern des alkalischen Rohrinhaltes frei, hierbei fällt zugleich eine weiße krystallinische Masse aus, die bei 295° noch nicht schmolz. Es liegt ohne Zweifel in diesem Produkte, dessen Menge zur Analyse nicht ausreichend war, die o-Methoxy-carbostyril-β-carbonsäure vor. Diese Säure ist durch Aufspaltung des Pyrimidinringes wie folgt neben CO_2 und NH_3 entstanden.



Diese Säure ist mit derjenigen identisch, die man bei der Verseifung des früher schon genannten α-Oxy-β-cyan-o-methoxychinolins erhält und die, wie der folgende Versuch lehrt, auch durch direkte Kondensation des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds mit Malonsäure entsteht.

Wird eine alkoholische Lösung des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds mit Malonsäure versetzt, so entsteht eine rote Lösung und beim Erhitzen auf dem Wasserbade scheiden sich

schon nach einer Stunde braun gefärbte Krystalle ab. Rascher vollzieht sich die Kondensation in Gegenwart einiger Tropfen Pyridin. Zur Reinigung des Reaktionsproduktes löst man es in heißer Sodalösung, fällt dann wieder mit Salzsäure aus und krystallisiert die erhaltene gelatinöse Fällung aus Alkohol. Auf diese Weise gewinnt man das Kondensationsprodukt, in dem es sich um die o-Methoxy-α-oxychinolin-β-carbonsäure oder o-Methoxycarbostyrilcarbonsäure, $C_{11}H_9O_4N$, handelt, in schönen, langen weißen Nadeln, die zu Bündeln vereinigt sind und bei 295° noch nicht schmelzen. Die Säure ist in gereinigtem Zustande in Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung leicht, in Alkohol, Äther und Eisessig aber schwer löslich. Daß auf diesem Wege dieselbe Säure entsteht wie bei der Verseifung des α-Oxy-β-cyan-o-methoxychinolins, bestätigt die Analyse dieser Säure und ihres Silbersalzes.

0,0693 g gaben 0,1526 g CO_2 und 0,0290 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,02	60,06 %
H	4,50	4,70 „

Zu einem Disilbersalz, $C_{11}H_7NO_4Ag_2$, gelangt man, wenn man das in Wasser leicht lösliche Ammoniumsalz mit Silbernitrat umsetzt, es bildet eine amorphe gelatinöse Masse.

0,1087 g gaben 0,0541 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	49,86	49,77 %

Zu dem gleichen Salze kamen wir, als wir das mit Sodalösung bereitete leicht lösliche Natriumsalz nach der Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat umsetzten. Auch die so erhaltene Fällung zeigt Werte, die auf zwei eingetretene Ag stimmen.

0,0971 g gaben 0,0484 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	49,89	49,70 %

Hiernach müßte sowohl das H des α-ständigen OH und das H des β-ständigen COOH durch Silber ersetzt sein.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau

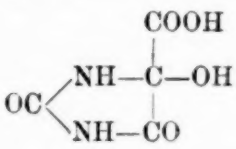
Zur Kenntnis der Alloxansäure

Von

Heinrich Biltz und **Fritz Lachmann**

(Eingegangen am 3. Juni 1926)

Abbauten in der Harnsäurereihe hatten zu zahlreichen Abkömmlingen der Alloxansäure geführt. Dabei ergab sich, daß die vorher für sie angenommene offene Formel durch die Ringformel einer 5-Oxy-hydantoin-carbonsäure



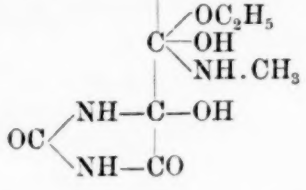
zu ersetzen ist.[1])

Im Anschlusse an die Beschreibung einer Reihe neuer Alloxansäurederivate wurde vor 5 Jahren eine Zusammenstellung ihrer damals bekannten Abkömmlinge veröffentlicht.[2]) In ihr waren die wichtigen Amide und Alkamide besonders reichlich vertreten. Eine Vervollständigung liefert die vorliegende Arbeit. Von vornherein schien es eine einfache Aufgabe, die noch fehlenden Lücken auszufüllen. Bei der experimentellen Durcharbeitung zeigten sich jedoch Launen, und es machte mehrfach viel Arbeit, bis die geeigneten Versuchsbedingungen gefunden wurden. Hierüber ist im folgenden berichtet.

Zu einem besonders interessanten Ergebnis führte die Umsetzung des Alloxansäure-äthylesters mit Methylamin. Wenn dabei stark gekühlt wurde, schied sich ein Anlagerungsprodukt beider Stoffe aus, das mit lauwarmem Wasser in das

[1]) H. Biltz, M. Heyn, M. Bergius, Ann. Chem. **413**, 68 (1916).
[2]) H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. **423**, 301 (1921).

Monohydrat des Alloxansäure-methylamids überging. Wir geben dem Anlagerungsprodukte die Formel



und meinen, daß es den Weg für die bekannte Umsetzung weist, nach der aus Estern und Aminen Säureamide entstehen. Entsprechende Zwischenprodukte sind in anderen Fällen unseres Wissens nicht beobachtet worden; in unserem Falle ermöglichte die Schwerlöslichkeit des Stoffes seine Gewinnung.

Die folgende Übersicht von Hydantoin-carbonsäureabkömmlingen stellt eine Erweiterung der vor 5 Jahren veröffentlichten Zusammenstellung, die oben erwähnt wurde, dar. Wie diese wird sie beim Arbeiten in der Gruppe nützlich sein.

5-Oxy-hydantoincarbonsäure-methyl- und Äthylester, diese Abhandlung.
5-Oxy-hydantoylamid, Zers. 191°, Ann. Chem. **413**, 59 (1916); diese Abh.
5-Oxy-hydantoyl-methylamid (Monohydrat), Zers. 162—163°, diese Abh.
5-Oxy-hydantoyl-äthylamid, Zers. 136°, diese Abh.
5-Oxy-hydantoyl-phenylamid, Schmp. etwa 99°, diese Abh.
5-Methoxy-hydantoin-5-carbonsäuremethylester, Schmp. 136°, Ann. Chem. **413**, 19 (1916); diese Abh.
5-Methoxy-hydantoincarbonsäure-phenylamid, Schmp. 134°, diese Abh.
5-Äthoxy-hydantoin-5-carbonsäure-äthylester, Schmp. 84—86°, diese Abh.
5-Äthoxy-hydantoylamid, Zers. 225°, Ann. Chem. **423**, 317 (1921); diese Abh.
5-Äthoxy-hydantoyl-methylamid, Schmp. 111°, diese Abh.
5-Äthoxy-hydantoyl-äthylamid (Monohydrat), Zers. etwa 136—137°, diese Abhandlung.
5-Äthoxy-hydantoin-5-carbonsäure-dihydrat, Schmp. 54°, diese Abh.
5-Äthoxy-hydantoin-5-carbonsäure-monohydrat, Schmp. 90—91°, diese Abh.
1-Methyl-hydantoyl-methylamid, Schmp. 250—252°, Ann. Chem. **215**, 285 (1882); Ber. **43**, 1620 (1910); **45**, 1668 (1912).
1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-methylester, Schmp. 131°, Ann. Chem. **423**, 136 (1921).
1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester, Schmp. 82—83°, diese Abhandlung.
1-Methyl 5-äthoxy-hydantoylamid, Schmp. 206—207°, Ann. Chem. **406**, 90, 96 (1914); diese Abh.
1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid, Schmp. 220—221°, Ber. **43**, 1628 (1910); diese Abh.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-äthylamid (Monohydrat), Schmp. 131—132°, diese Abh.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-äthylamid (Anhydrid), Schmp. 101—102°, diese Abh.

1-Methyl-4-methylimino-5-methoxy-hydantoyl-amid, Zers. 254—255°, Ann. Chem. **406**, 87 (1914); Ber. **58**, 2747 (1925).

1-Methyl-4-methylimino-5 methoxy-hydantoyl-methylamid, Zers. 270°, Ber. **58**, 2747 (1925).

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-amid, Zers. 238—239°, Ann. Chem. **406**, 85 (1914).

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid, Schmp. 257–258°, diese Abh.

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-äthylamid, Schmp. 224—225°, diese Abh.

3-Methyl-5-oxy-hydantoyl-amid, Anhydrid, Schmp. 178—180°, Ann. Chem. **423**, 278 (1921).

3-Methyl 5-oxy-hydantoyl-amid, Hydrat, Schmp. etwa 115—117°, Ann. Chem. **423**, 278 (1921).

3-Phenyl-hydantoyl-methylamid, Schmp. 249—250°, Am. chem. Soc. **45**, 3056 (1923).

3-Phenyl-5-oxy-hydantoyl-methylamid, Schmp. 194—195°, Am. chem. Soc. **45**, 3056 (1923).

1,3-Dimethyl-hydantoyl-amid, Anhydrid, Schmp. 181°, Ann. Chem. **432**, 169 (1923).

1,3-Dimethyl-5-oxy-hydantoyl-amid, Monohydrat, Schm. 180—182°, Ann. Chem. **432**, 170 (1923).

1,3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoin-5-carbonsäure-methylester, Schmp. 72°, Ann. chem. **423**, 172 (1921); diese Abh.

1,3-Diäthyl-hydantoyl-amid, Schmp. 110°, Ann. Chem. **432**, 162 (1923).

1,3-Diäthyl-5-oxy-hydantoyl-amid, Anhydrid, Schmp. 180—182°, Ann. Chem. **432**, 163 (1923).

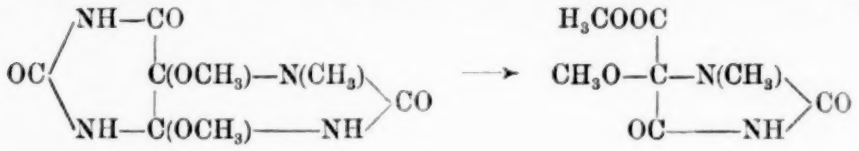
1,3-Diäthyl-5-oxy-hydantoyl-amid, Monohydrat, Schmp. 90—100°, Ann. Chem. **432**, 163 (1923).

1,3-Diäthyl-5-acetoxy-hydantoyl-amid, Schmp. 157—159°, Ber. **44**, 1518 (1914).

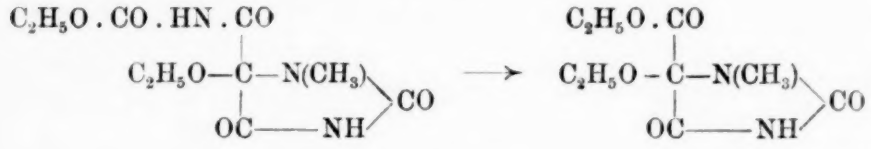
Im Anschlusse sei eine Zusammenstellung der wichtigsten Wege gegeben, die zu Estern oder Amiden der Alloxansäure und der Hydantoin-5-carbonsäure führen.

Ester der Alloxansäure werden aus dieser selbst durch Veresterung erhalten, worüber im folgenden unter Erwähnung früherer Arbeiten berichtet ist. Bei energischen Versuchsbedingungen wird auch das in 5 stehende Hydroxyl der Alloxansäure gleichzeitig mitverätherт. Die oben genannten 5-Alkoxy-hydantoin-carbonsäureester entstehen in interessanter Abbau-

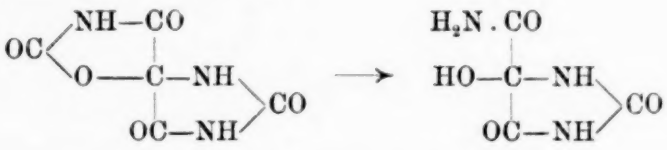
Umsetzung vielfach beim Verkochen von Harnsäureglykol-dimethyläthern mit methylalkoholischer Chlorwasserstofflösung.[1])



Eine gleiche Umsetzung der Glykol-diäthyläther gelang bis jetzt nicht. Der 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäureäthylester, der für uns wichtig war, wurde, wie im folgenden beschrieben ist, aus 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbaminsäureester mit alkoholischem Chlorwasserstoff erhalten.



Amide und Alkamide der Alloxansäure entstehen aus den eben beschriebenen Estern bei Umsetzung mit Ammoniak oder freien Alkaminen.[2]) Eine andere wichtige Möglichkeit ihrer Gewinnung bietet der Abbau von Kaffoliden durch kochendes Wasser.[3])



Eigenartig ist ein Abbau, den 5-Alkoxy-pseudoharnsäure beim Abrauchen mit Ammoniak oder Alkaminlösung erfährt; der Abbau erfolgt nach folgender Formelreihe, wobei der Pyrimidinring abgebaut wird[4]):

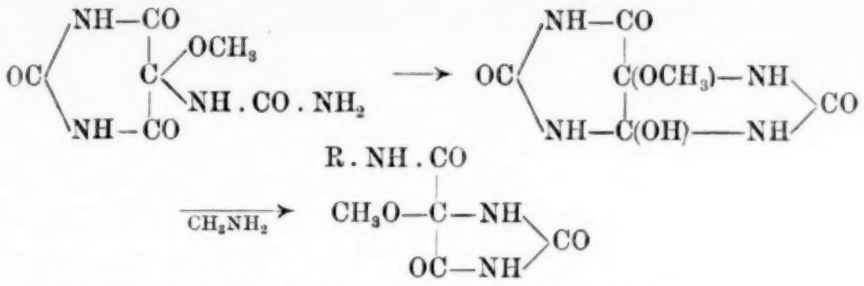
---

[1]) H. Biltz und Mitarbeiter, Ann. Chem. **413**, 19 (1916); **423**, 136, 154, 172, 272 (1921).

[2]) H. Biltz und Mitarbeiter, Ann. Chem. **423**, 307—309, 272 (1921) und diese Abhandlung.

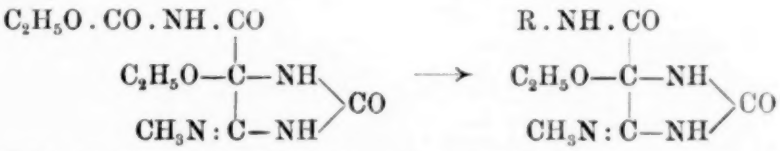
[3]) E. Fischer, Ann. Chem. **215**, 285 (1882); H. Biltz und Mitarbeiter, Ber. **43**, 1595, 1609, 1627 (1910); **44**, 1517, 1531 (1911); **46**, 3408 (1913); Ann. Chem. **413**, 58 (1916); **414**, 64, 76, 92 (1917); **423**, 278 (1921).

[4]) H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. **423**, 310—317 (1921).

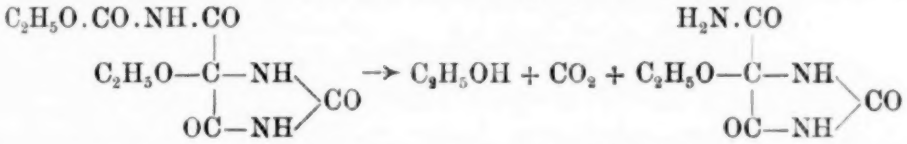


Da dieser Abbau über die Halbäther verläuft, ist natürlich, daß auch einige Halbäther durch konzentrierte Ammoniaklösung in gleicher Weise abgebaut werden; aber nicht alle.[1])

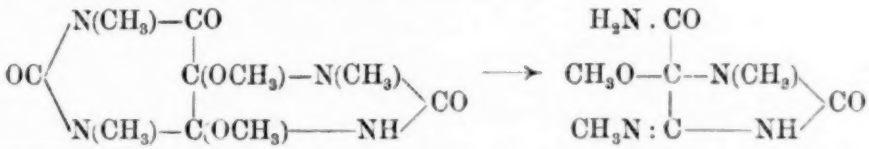
Verschieden verhalten sich 5-Alkoxy-hydantoyl-carbaminsäure-ester beim Abrauchen mit Ammoniak oder Aminen. Ist in ihnen der in 4 stehende Sauerstoff durch Methylimino ersetzt, so tritt NHCOOR aus und wird durch NH_2 oder NHR ersetzt.[2])



Fehlt aber das Methylimin in Stellung 4, so tritt nur COOR aus, und es entsteht auch unter dem Einflusse von Aminen nur das Amid der 5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure.[3])



Schließlich sei der nur durch einige Beispiele belegte Abbau der 1,3,7-Trimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther mit Ammoniak angeführt, der zu 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxy-hydantoylamiden führt.[4])



[1]) H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. **423**, 314 (1921).

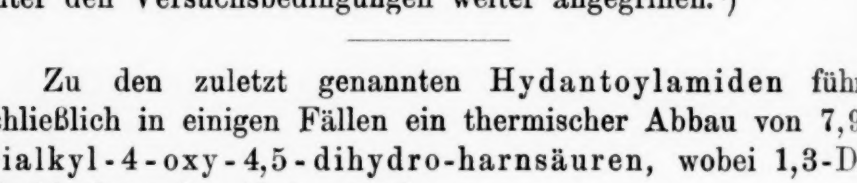
[2]) H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. **406**, 85—87 (1914) u. diese Abh.

[3]) H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. **406**, 63, 90, 92 (1914) und diese Abhandlung.

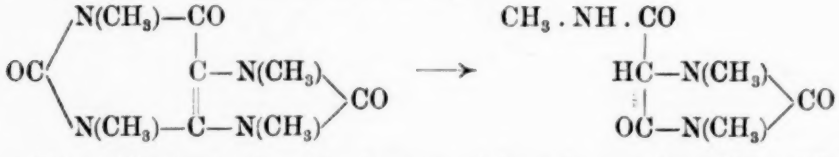
[4]) H. Biltz, H. Klein, Ber. **58**, 2747 (1925).

Durch Substituieren können höher substituierte Hydantoylderivate aus einfachen erhalten werden. So kann in Stelle 3 alkyliert werden mit Diazomethan[1]) oder mit Dimethylsulfat.[2]) Oder das Hydroxyl in 5 kann veräthert werden.[3]) Schließlich kann das Hydroxyl in 5 durch Reduktion mit HJ entfernt werden[4]); das gelingt aber nur dann, wenn ein Alkamid vorliegt; Amide, die in Stellung 7 kein Alkyl tragen, werden unter den Versuchsbedingungen weiter angegriffen.[5])

Zu den zuletzt genannten Hydantoylamiden führt schließlich in einigen Fällen ein thermischer Abbau von 7,9-Dialkyl-4-oxy-4,5-dihydro-harnsäuren, wobei 1,3-Dialkyl-hydantoyl-amide[6]) entstehen.



Gleiche Hydantoylamide entstehen beim Abbau höher substituierter Harnsäuren durch Lauge.[7])



Diese Hydantoylamide lassen sich, wie an derselben Stelle gezeigt ist, durch Wasserstoffsuperoxyd in Stellung 5 zu den entsprechenden Alloxansäure-amiden oxydieren. Ebenso wirkt Chlor und Wasser.[8])

---

[1]) H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. **423**, 306—307, 312 (1921) und diese Abhandlung.

[2]) H. Biltz und Mitarbeiter, Ann. Chem. **406**, 98—99 (1914).

[3]) H. Biltz und Mitarbeiter, Ber. **43**, 1596, 1612, 1613 (1910); **44**, 1519—1520 (1911) und diese Abhandlung.

[4]) E. Fischer, Ann. Chem. **215**, 253 (1884).

[5]) H. Biltz, Ber. **43**, 1596 (1910); H. Biltz u. Mitarbeiter, Ber. **43**, 1612, 1613, 1620 (1910); **46**, 3409 (1913); Ann. Chem. **414**, 65 (1917).

[6]) H. Biltz, R. Lemberg, Ann. Chem. **432**, 143, 162, 169 (1923).

[7]) E. St. Gatewood, Am. chem. Soc. **45**, 3056 (1923); **47**, 2175, 2181 (1925).

[8]) H. Biltz u. Mitbarbeiter, Ber. **43**, 1614 (1910); Ann. Chem. **432**, 163, 170 (1923).

Ester der Alloxansäure

Die Ester der Alloxansäure waren bisher aus der freien Säure[1]) erhalten worden. Da diese unbequem zu bereiten ist, gingen wir vom leicht zugänglichen Bariumsalze der Alloxansäure aus, um die für unsere Zwecke erforderlichen beträchtlichen Mengen der Ester zu erhalten.

Alloxansäure-äthylester. Ein Gemisch von 50 g zerriebenem Bariumalloxanat und 100 ccm entwässertem Äthylalkohol wurde bei Luftabschluß unter Kühlung durch Eis und Kochsalz mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dann wurde 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach Zugabe von 50 ccm Alkohol wurde durch Zellstoff abgesogen. Das Filtrat wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand zweimal mit entwässertem Alkohol abgeraucht. Umkrystallisiert wurde in der früher beschriebenen Weise aus Aceton und Chloroform. Ausbeute 70—80%. Schmp. 115° (k. Th.). Gef. N 15,1%; ber. 14,9%.

Der Alloxansäure-methylester wurde in entsprechender Weise bei annähernd gleicher Ausbeute hergestellt. Schmp. 171° (k. Th.). Gef. N 16,2%; ber. 16,1%.

Äther-ester der Alloxansäure

Bei energischer Einwirkung von chlorwasserstoffhaltigen Alkoholen auf Alloxansäure oder ihr Bariumsalz wird auch das alkoholische Hydroxyl veräthert. Verwendung eines Einschmelzrohres, wie früher für Gewinnung des Methyl-ätheresters benutzt worden war, erübrigt sich.

5-Äthoxy-hydantoin-5-carbonsäure-äthylester. Ein Vorversuch, den Stoff aus 5-Äthoxy-pseudoharnsäure durch Verkochen mit alkoholischer Salzsäure herzustellen, führte — anders als in der Methylreihe[2]) — nicht zum Ziele; wohl aber folgende Vorschrift.

50 g Bariumalloxanat wurden, wie oben beschrieben, mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff umgesetzt. Der dicke Brei wurde am nächsten Tage mit 50 ccm Alkohol versetzt und nochmals mit Chlorwasserstoff gesättigt. Am nächsten Tage wurde auf 30—40° erhitzt. Am vierten Tage wurde mit 50 ccm Alkohol verdünnt und abgesogen. Das Filtrat wurde

[1]) R. Behrend, K. Zieger, Ann. Chem. **410**, 365 (1915); H. Biltz, M. Bergius, Ann. Chem. **414**, 71 (1916).

[2]) H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. **423**, 305 (1921).

bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mehrmals mit etwas Äthylalkohol abgeraucht. Der zurückbleibende Sirup wurde mit wenig entwässertem Alkohol aufgenommen und im Vakuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure eingedunstet. In etwa einer Woche entstand ein Krystallbrei, der beim Abpressen auf Ton 16 g Rohprodukt lieferte. Der Äthyl-ätherester ließ sich schwer und nur unter beträchtlichen Verlusten umkrystallisieren; am besten aus Äther, bei dessen Wegdunsten Krystalle kamen. Lange, dünne, beiderseits zugespitzte Prismen. Dies Umkrystallisieren wurde mehrfach wiederholt, wobei 5—6 g reines Präparat erhalten wurde. Schmp. 84—86° (k. Th.). Destillieren war auch im Vakuum der Wasserstrahlpumpe nicht durchführbar.

0,1604 g gaben 0,2586 g CO_2 und 0,0834 g H_2O.
0,1138 g „ 13,4 ccm N (22°, 752 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_8H_{12}O_5N_2$:		Gefunden:
C	44,4	44,0 %
H	5,6	5,8 „
N	13,0	13,2 „

Derselbe Stoff entstand in gleicher Weise aus Alloxansäure. Aus 16 g wurden 13 g Rohprodukt und 6 g Reinprodukt erhalten.

5-Methoxy-hydantoin-5-carbonsäure-methylester. Aus 5 g freier Alloxansäure wurden in der eben beschriebenen Weise 2,7 g Methyl-ätherester gewonnen. Bequemer ist es, von alloxansaurem Barium auszugehen.

50 g zerriebenes Bariumalloxanat wurden mit 100 ccm entwässertem Methylalkohol und Chlorwasserstoff umgesetzt. Am 2. und 3. Tage wurde erneut mit Chlorwasserstoff gesättigt und je einige Stunden auf 30—40° gehalten. Der Abdampfungsrückstand des Filtrates wurde mit 40 ccm heißem Wasser aufgenommen. Bei starker Kühlung krystallisierten 5,7 g feine Nadeln, die meist zu Büscheln verwachsen waren. Die aus der Mutterlauge krystallisierenden Anteile enthielten Alloxansäure-methylester und wurden erneut mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff behandelt, wobei weitere 0,8 g erhalten wurden. Umkrystallisiert wurde aus heißem Wasser unter Vermeidung von Kochen. Schmp. 136° (k. Th.), wie früher gefunden war. Gef. N 15,2%; ber. 14,9%.

Amide der Alloxansäure

Während sich das bisher nur aus Kaffolid erhaltene Amid[1]) aus den Estern mit Ammoniak leicht herstellen ließ, machte die Umsetzung mit Alkamiden Schwierigkeiten. Es entstanden stickstoffreiche Präparate, die nicht aufgeklärt wurden. Schließlich wurde erkannt, daß die Alkamide glatt entstehen, wenn Ester und Amin bei tiefer Temperatur umgesetzt wurden.

5-Oxy-hydantoyl-amid

1 g Alloxansäure-äthylester wurde in 3 ccm konzentrierter Ammoniaklösung gelöst. Bei alsbaldigem Eindampfen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure blieb eine farblose Krystallmasse aus feinen, zu Warzen zusammengewachsenen Blättchen. Umkrystallisiert wurde aus der dreifachen Menge Wasser. Kleine, rechteckige Blättchen. Schmp. 191° (k. Th.) unter Zersetzung und schwacher Rötung. Die Ausbeute erreichte fast die berechnete. Wichtig zum Gelingen der Herstellung ist, daß höhere Temperatur und längere Einwirkung von Ammoniak vermieden wird. Ber. N 26,5%; gef. 26,6%.

5-Oxy-hydantoyl-methylamid

A. Alkoholat. 15 g Alloxansäure-äthylester wurden in 20 ccm stark gekühlte, 15-prozent. wäßrige Methylaminlösung eingetragen. Schon nach 10 Minuten war unter dem Mikroskope eine Änderung wahrzunehmen: neben den derben, kurzen Krystallprismen des Esters waren kleine rechteckige Täfelchen zu erkennen. Nach etwa 5 Stunden war festzustellen, daß die Umsetzung beendet ist. Durch schnelles Absaugen durch eine gekühlte Nutsche wurden 7 g erhalten. Zers.-Pkt. 142°. Umkrystallisiert wurde aus der 80-fachen Menge Äthylalkohol. Zers.-Pkt. 145—146° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung. Über die Konstitution dieses interessanten Stoffes ist in der Einleitung gehandelt.

0,1292 g gaben 0,1794 g CO_2 und 0,0743 g H_2O.
0,1453 g „ 25,1 ccm N (19°, 746 mm, 23% KOH).
0,1275 g „ 21,7 ccm N (18°, 748 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_7H_{13}O_5N_3$:		Gefunden:	
C	38,3	37,9	— %
H	6,0	6,4	— „
N	19,2	19,4	19,3 „

[1]) H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. **413**, 58 (1916).

Der Stoff verlor bei 80° im Vakuum in 25 Stunden 26,1%, während sich für 1 Mol. Äthylalkohol 21,0% berechnen. Zweifellos war dieser ausgetreten; aber dabei hatte schon Zersetzung begonnen, die auch äußerlich zu erkennen war. Er löste sich sehr leicht in Wasser; in Eisessig leicht; weniger in Methylalkohol; wenig in Äthylalkohol; sehr wenig in Aceton, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol; kaum in Äther, Chloroform, Petroläther, Toluol.

B. **Monohydrat.** Eine Lösung von 3,5 g Alkoholat in 10 ccm lauwarmem Wasser wurde im Vakuumexsiccator eingedampft. Die sich ausscheidenden Krystalle zersetzten sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 162—163° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

Derselbe Stoff wurde aus der ersten Mutterlauge, aus der das Alkoholat krystallisiert war, reichlich erhalten. Sie wurde auf lauwarmem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde mit Methylalkohol gewaschen. Ausbeute 8 g. Das Rohprodukt ließ sich aus wenig Wasser unter wiederholter Zugabe von Alkohol, je bis zur Trübung und Kühlen umkrystallisieren. Die Krystallmasse wurde erst am nächsten Tage abgesogen; wurde früher filtriert, so lag der Zersetzungspunkt tiefer und stieg erst nach mehrfachem Umkrystallisieren auf den angegebenen. Kleine, beiderseits zugespitzte Prismen. Zers.-Pkt. 162—163° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

0,1500 g gaben 0,1721 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.
0,1055 g „ 0,1208 g CO_2 „ 0,0536 g H_2O.
0,1318 g „ 25,5 ccm N (18°, 746 mm, 23% KOH).
0,1034 g „ 19,8 ccm N (18°, 754 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_5H_7O_4N_3, H_2O$:		Gefunden:	
C	31,4	31,3	31,2 %
H	4,8	5,1	5,7 „
N	22,0	21,9	21,9 „

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Wasser; wenig in Eisessig und Methylalkohol; sehr wenig in Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol; kaum in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Petroläther, Benzol. Mehrere Versuche, das Krystallwasser abzuspalten, verliefen ohne Erfolg: es ließ sich nur schwer entfernen, und dabei begann schon Zersetzung; so bei

80° und Unterdruck, schneller bei 100°. Dies Festhalten des Wassers ließ die Möglichkeit zu, daß es im Stoffe nicht als Krystallwasser vorhanden ist, sondern daß es unter Aufspaltung des Stoffes zur entsprechenden Hydantoinsäure gebunden sei. Das war nicht der Fall. Ein Ureïdo-tartronsäure-halbmethylamid lag nicht vor. Denn der Stoff erwies sich nicht als Säure; bei Gegenwart von Methylrot erlitt seine wäßrige Lösung schon durch wenige Tropfen n/100-Lauge Farbumschlag. Daß gegen Phenolphthaleïn etwas mehr als 1 Mol. Lauge verbraucht wurde, spricht nicht gegen unsere Auffassung.

5-Oxy-hydantoyl-äthylamid

Ein Zwischenprodukt, wie eben beschrieben, wurde nicht gefaßt, als 5 g Alloxansäure-äthylester mit 10 ccm stark gekühlter, wäßriger 10-prozent. Äthylaminlösung übergossen wurden. Es trat Lösung ein, aus der auch bei starkem Abkühlen nichts auskrystallisierte. Die große Löslichkeit ist sicher der Grund dafür, daß ein Alkoholat nicht zu fassen war. Nach 5 Stunden wurde aus lauwarmem Wasserbade (höchstens 30°) bei Unterdruck abdestilliert. Das zurückbleibende Öl gab beim Verreiben mit entwässertem Alkohol farblose Kryställchen, und zwar sehr dünne Blättchen von unregelmäßigem Umrisse mit Interferenzfarben, die meist kleeblattartig verwachsen waren. Die 3,5 g Rohprodukt wurden aus der 50-fachen Menge entwässertem Alkohol umkrystallisiert. Sehr feine Nädelchen. Zers.-Pkt. 136° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,1446 g gaben 0,2019 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.
0,1068 g „ 21,5 ccm N (19°, 744 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_6H_9O_4N_3$:		Gefunden:
C	38,5	38,2 %
H	4,8	4,7 „
N	22,5	22,6 „

Sehr leicht löslich in Wasser; leicht in Methylalkohol; in heißem Äthylalkohol wenig, in kaltem kaum; kaum in Aceton, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Petroläther. Bemerkenswert ist der große Unterschied der Löslichkeit in Methyl- und Äthylalkohol, der sich, wenn auch nicht ganz so deutlich, schon beim Methylamid gezeigt hatte.

5-Oxy-hydantoyl-phenylamid

Eine Lösung von 5 g Alloxansäure-äthylester in 5 ccm destilliertem Anilin wurde 2 Minuten im Kochen gehalten, wobei Ammoniak entwich. Der Rückstand wurde mit Benzol gemischt; diese Lösung gab bei langsamem Eindunsten Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt wurden; Schmp. 99° zu trüber Schmelze, die bei 105° klar wurde, und bei 150° Zersetzung erlitt. Auch nach mehrfach wiederholtem Umkrystallisieren waren die Krystalle schwach gelblich.

0,1010 g gaben 0,1886 g CO_2 und 0,0379 g H_2O.
0,1059 g „ 16,7 ccm N (20°, 746 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_{10}H_9O_4N_3$:		Gefunden:
C	51,0	50,9 %
H	3,9	4,2 „
N	17,9	17,6 „

Sehr leicht löslich in Methylalkohol und Aceton; leicht in Alkohol, Eisessig, Wasser; weniger in Essigester, Äther, Benzol, Toluol; sehr wenig in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; kaum in Petroläther, Schwefelkohlenstoff.

Methylierung von 5-Oxy-hydantoin-carbonsäure-methylester

Mit Diazomethan wurde Alloxansäure-methylester an beiden Stickstoffen und am Hydroxyle leicht methyliert. Die ätherische Lösung wurde bei niederer Temperatur eingedampft. Der Rückstand wurde in einigen Tagen im Vakuumexsiccator krystallin. Aus 1,5 g wurden so 1,7 g Rohprodukt erhalten. Umkrystallisiert wurde aus Methylalkohol: kurze, dicke Prismen. Schmp. 72° (k. Th.) ohne Zers. Gef. N 13,1%; ber. 13,0%. Das Präparat war mit dem früher beschriebenen 1,3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoin-5-carbonsäure-methylester[1]) gleich.

Interessant ist, daß der gleiche Stoff nicht aus freier Alloxansäure und Diazomethan zu erhalten war. Als die Umsetzung nach reichlichem Verbrauche von Diazomethan beendet war, wurde eingedampft. Gereinigt wurde in wäßriger Lösung mit Tierkohle. Der hygroskopische Sirup krystallisierte

[1]) H. Biltz, H. Bülow, Ann. Chem. **423**, 172 (1921).

über Phosphorpentoxyd langsam. Dies Rohprodukt schmolz bei 48—53°, löste sich in Aceton sehr leicht, leicht in Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, Wasser; wenig in Essigester, Äther, Benzol, Toluol und kaum in Chloroform und Petroläther. Nach seinen Eigenschaften und der Analyse (C 45,4%, H 4,2%, N 16,7%) scheint 5-Methoxy-1,3-dimethyl-hydantoin[1]) (ber. C 45,5%, H 6,4%, N 17,7%) vorzuliegen. Doch war das wegen der wenig ausgeprägten Eigenschaften dieses Stoffes nicht mit Sicherheit festzustellen. Bemerkenswert ist hierbei, daß Diazomethan das Carboxyl der Alloxansäure nicht methyliert, sondern abspaltet. Carboxyl wird durch Diazomethan durchaus nicht immer so leicht verestert, wie das manchmal angenommen wird.

Amide der 5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure

Die Amide der Äthoxy-hydantoin-carbonsäure waren leicht zu erhalten; nur war Einhaltung niedriger Temperatur bei der Darstellung erforderlich. Interessant war, daß es gelang, die freie 5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure aus ihrem Äthylester durch Verseifen mit Wasser zu gewinnen.

5-Äthoxy-hydantoyl-amid[2])

Eine Lösung von 2 g 5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester in 15 ccm konzentrierter Ammoniaklösung wurde nach zweitägigem Aufbewahren im geschlossenen Kölbchen im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure eingedunstet. Das fast reine Rohprodukt wurde aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute fast quantitativ. Zers.-Pkt. 225° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung. Ber. N 22,5%; gef. 22,7%.

5-Äthoxy-hydantoyl-methylamid

5 g Äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester lösten sich in etwa 5 Stunden in 15 ccm stark gekühlter, wäßriger, etwa 10-prozent. Methylaminlösung. Die Lösung wurde vorsichtig bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Methylalkohol abgeraucht, wobei nach Ab-

[1]) H. Biltz, D. Heidrich, Ber. **54**, 1833 (1921).
[2]) H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. **423**, 317 (1921).

saugen auf Ton über 90% Ausbeute blieb. Umkrystallisiert wurde aus sehr wenig Wasser, wobei Verluste nicht zu vermeiden waren. Gestreckte, tafelige Krystalle, die beiderseits zugespitzt waren. Schmp. 111° (k. Th.).

0,1017 g gaben 0,1378 g CO_2 und 0,0579 g H_2O.
0,1228 g „ 20,5 ccm N (18°, 759 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_7H_{11}O_4N_3, H_2O$:		Gefunden:
C	38,3	(37,0) %
H	6,0	6,4 „
N	19,2	19,2 „

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser; leicht in Eisessig; wenig in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol; kaum in Essigester, Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol.

5-Äthoxy-hydantoyl-äthylamid

5 g Äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester löste sich in etwa 3 Stunden in 15 ccm stark gekühlter, etwa 10-prozent. wäßriger Äthylaminlösung. Nach weiteren 2 Stunden wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft. Durch Abrauchen mit Alkohol wurde entwässert. Beim Verreiben mit Äther erstarrte das Öl zu einer krystallisierten Masse, die bei etwa 66° schmolz. Die Reinigung bereitete Schwierigkeiten. Wir lösten in wenig Alkohol und fällten mit Äther unter starker Kühlung. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther verrieben; es erstarrte dann langsam beim Stehen im Vakuumexsiccator. Durch Wiederholung stieg der Zers.-Pkt. auf 136—137° (k. Th.). Doch liegt keine Gewähr dafür vor, daß das Präparat ganz rein war.

0,0967 g gaben 0,1458 g CO_2 und 0,0697 g H_2O.
0,0897 g „ 14,6 ccm N (18°, 760 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_8H_{13}O_4N_3, H_2O$:		Gefunden:
C	41,2	41,1 %
H	6,5	(8,1) „
N	18,0	18,7 „

Sehr leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol; leicht in Eisessig, Aceton; weniger in Benzol, Toluol; wenig in Essigester, noch weniger in Chloroform; kaum in Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Petroläther. Hygroskopisch.

5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure

A. Dihydrat. Der Stoff wurde gefunden, als eine wäßrige Lösung von 6 g rohem 5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester 2 Minuten mit Tierkohle gekocht wurde. Beim Einengen des Filtrates im Vakuumexsiccator kamen Krystalltafeln in 2 g Ausbeute. Aus dem Filtrate wurde ein öliges Produkt erhalten, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Umkrystallisiert wurde aus Wasser, Schmp. 54° ohne Zers.

0,1563 g gaben 0,1830 g CO_2 und 0,0861 g H_2O.
0,1992 g „ 20,8 ccm N (18°, 765 mm, 50% KOH).

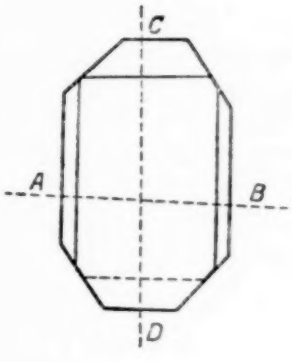
Berechnet für $C_6H_8O_5N_2, 2H_2O$:		Gefunden:
C	32,1	31,9 %
H	5,4	6,2 „
N	12,5	12,1 „

Der Plusfehler an Wasserstoff erklärt sich daraus, daß das Präparat nur an der Luft getrocknet werden konnte. Über Entwässerungsmitteln zerfloß es zu einer schmierigen Masse, die mit Wasser wieder fest wurde.

Leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, Aceton, Äther, Essigester; weniger in Wasser, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol; kaum in Petroläther.

Um den Stoff als Säure zu charakterisieren, wurden 0,1234 g zu 50 ccm gelöst, und je 10 ccm gegen Phenolphthalein mit n/100-Lauge (Log. Tit. 93852) austitriert. Verbraucht wurden 12,65 ccm. Für eine einbasische Säure ergibt sich hieraus das Molgewicht zu **224**; ber. 224,1.

Über die Krystallform berichtete Herr Prof. Dr. Valeton freundlichst: tafelige Krystalle von etwa 1 cm Länge. Sie sind optisch zweiachsig mit ziemlich kleinem Achsenwinkel. Die Ebene der optischen Achsen (*AB*) steht fast senkrecht zur Längsrichtung der Krystalle. Nach der Lage der optischen Achsen, der Auslöschungsrichtung und der krystallographischen Ausbildung der Krystalle ist anzunehmen, daß sie monoklin sind; und zwar sind sie tafelig ausgebildet nach dem vorderen Pinakoid {100}. Die Symmetrieebene (*CD*) steht senkrecht zu dieser Form und geht durch



durch die Längsachse der Krystalle. Eine scharfe Bestimmung des Gesamtwassergehaltes gelang nicht. Wohl trat bei 140° und Unterdruck der Wasserstrahlpumpe in 11 Stunden ein Gewichtsverlust von 19,8% ein, während sich für $2H_2O$ 16,1% berechnen. Aber gleichzeitig waren Zersetzungserscheinungen zu beobachten; auch ließ sich der Rückstand nicht wieder zur Krystallisation bringen. Kohlendioxyd wurde dabei noch nicht abgegeben. In einem besonderen Versuche wurde festgestellt, daß der Stoff beim Erhitzen bei Unterdruck erst oberhalb 200° Kohlendioxyd, das an der Trübung vorgelegter Bariumhydroxydlösung erkannt wurde, abgab; außerdem entstand ein wenig Sublimat. Das ist auffällig, weil Carboxyl in Stellung 5 des Hydantoinsystems gewöhnlich wenig fest haftet; so verliert 3-Methyl-5-hydantoin-carbonsäure schon bei 130° ihr Carboxyl.[1])

B. Monohydrat. Eine Probe des eben beschriebenen Dihydrats wurde im Exsiccator über Calciumchlorid aufbewahrt. Zunächst zerfloß sie; dann erstarrte sie langsam zu einer festen, glasigen Masse. Nach 20 Tagen wurde mit entwässertem Äther verrieben, wobei ein Krystallpulver vom Schmp. 90—91° entstand.

Bei einem quantitativen Versuche verloren 0,6614 g Dihydrat im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd 0,0514 g und 0,2434 g: 0,0198 g. Das heißt 7,8% bezw. 8,1%. Ber. für 1 Mol. H_2O 8,0%. Ein solches Präparat wurde analysiert.

0,0894 g gaben 0,1145 g CO_2 und 0,0407 g H_2O.
0,1116 g „ 13,7 ccm N (18°, 747 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_6H_8O_5N_2, H_2O$:		Gefunden:
C	34,9	34,9%
H	4,9	5,1 „
N	13,6	13,9 „

Um das zweite Mol. Wasser abzuspalten, wurde eine Probe des Monohydrats bei Unterdruck auf 110° erhitzt; dabei entstand langsam etwas Sublimat.

Amide der 5-Methoxy-hydantoin-carbonsäure

Dem schon bekannten Amid, Methylamid und Äthylamid sei im folgenden das noch nicht bekannte Anilid angereiht.

[1]) H. Biltz, Ber. 46, 3409 (1913).

5-Methoxy-hydantoyl-phenylamid

Eine Lösung von 0,9 g Methoxy-hydantoin-carbonsäure-methylester in 3 ccm destilliertem Anilin wurde nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der sirupöse Rückstand wurde beim Verreiben mit Äther fest. Durch Absaugen wurde eine Ausbeute von 1,1 g erhalten, d. h. 94% der berechneten. Aus Essigester kamen kleine Krystalltäfelchen von sechseckigem Umrisse. Schmp. 134° (k. Th.). Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit dem bei 136° schmelzenden Ausgangsmateriale lag bei 122°.

0,0409 g gaben 0,0797 g CO_2 und 0,0167 g H_2O.
0,0657 g „ 9,9 ccm N (23°, 755 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_4N_3$:		Gefunden:
C	53,0	53,1%
H	4,4	4,6 „
N	16,9	16,8 „

Sehr leicht löslich in Eisessig; leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Wasser, Essigester; wenig in Äther, Toluol; sehr wenig in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, Benzol.

Versuche, die 5-Methoxy-hydantoin-carbonsäure in gleicher Weise wie die Äthoxylverbindung zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Bei einer Kochdauer von 5 Minuten veränderte sich der Ester nicht; wurde 10 Minuten und länger gekocht, so waren nur nicht krystallisierbare Produkte zu fassen.

Amide der 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure

Dem schon bekannten Amid der eben genannten Säure[1]) wurde das Methylamid und Äthylamid angereiht. Wie dort gelang es auch hier, Acetylderivate herzustellen, die das Acetyl in Stellung 3 enthalten; entprechend der aziden Natur dieser Stelle ließ sich das Acetyl schon durch kochendes Wasser leicht abspalten. Als Ausgangsmaterial diente 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylester[2]); er verliert mit Aminen ebenso wie mit Ammoniak recht leicht den Carbaminsäurerest und liefert die gewünschten Amide.

---

[1]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. **406**, 85 (1914).
[2]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. **406**, 68, 73 (1914).

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid

Eine Lösung von 10 g 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylester in 60 ccm wäßriger 15-prozent. Methylaminlösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde in gleicher Weise mit 50 ccm Wasser abgeraucht. Umkrystallisiert wurde aus der etwa achtfachen Menge Alkohol. Lange, feine, glänzende Prismen, die meist sternförmig zusammengewachsen waren. Schmp. 257—258° (k. Th.) unter Gelbfärbung ohne Aufschäumen. Ausbeute 80—90% der berechneten.

0,1471 g gaben 0,2546 g CO_2 und 0,1008 g H_2O.
0,1264 g „ 27,5 ccm N (19°, 753 mm, 23% KOH).
0,0947 g „ 20,5 ccm N (19°, 754 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_9H_{16}O_3N_4$:		Gefunden:	
C	47,3	47,2	— %
H	7,1	7,7	— „
N	24,6	24,7	24,6 „

Sehr leicht löslich in Eisessig und Methylalkohol; leicht in heißem Äthylalkohol und in Wasser; sehr wenig in kaltem Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol; kaum in Essigester, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther.

Acetylverbindung. Eine Lösung von 1 g in 5 ccm Essigsäureanhydrid wurde 10 Minuten gekocht und dann im Vakuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure eingedunstet. Es blieb in quantitativer Ausbeute eine fast farblose Krystallmasse. Umkrystallisiert wurde aus der etwa 30-fachen Menge Toluol. Zu Rosetten vereinigte, kleine Prismen, Schmp. 168° (k. Th.).

0,1040 g gaben 0,1858 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.
0,0865 g „ 15,5 ccm N (21°, 742 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4N_4$:		Gefunden:
C	48,9	48,7 %
H	6,7	6,7 „
N	20,7	19,9 „

Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform; leicht in Äthyl- und Methylalkohol, Wasser; etwas weniger in Aceton; wenig in Essigester, Benzol, Toluol; kaum in Äther, Tetrachlorkohlenstoff.

Verseifung erfolgte, als 0,3 g mit 1 ccm Wasser etwa eine Minute gekocht wurde. Beim Eindunsten im Exsiccator blieb das Verseifungsprodukt vom Schmp. 257—258° (k. Th.) unter Gelbfärbung. Ausbeute 0,2 g.

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-äthylamid

Bei gleicher Behandlung gaben 13,5 g 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylester mit 60 ccm wäßriger 15-prozent. Äthylaminlösung 8 g rohes Äthylamid. Umkrystallisiert wurde aus der 100-fachen Menge Aceton. Kleine farblose, rechteckige Prismen. Schmp. 224—225° (k. Th.). Unter schwacher Gelbfärbung, aber ohne erkennbare Zersetzung; die Probe erstarrte und zeigte bei erneuter Schmelzpunktbestimmung nur ein Herabgehen des Schmelzpunktes um etwa 5°.

0,1513 g gaben 0,2736 g CO_2 und 0,1058 g H_2O.
0,1372 g „ 0,2481 g CO_2 „ 0,0954 g H_2O.
0,1281 g „ 27,4 ccm N (21°, 752 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3N_4$:		Gefunden:	
C	49,6	49,3	49,3 %
H	7,5	7,8	7,8 „
N	23,1	24,0	— „

Sehr leicht löslich in Eisessig, Methylalkohol und Wasser; leicht in warmem Äthylalkohol; wenig in Chloroform; sehr wenig in Aceton, Essigester, Benzol; kaum in Äther, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol. Das Äthylamid zeigt ebenso wie das Methylamid und das Amid Biuretreaktion.

Acetylverbindung. In gleicher Weise, wie eben beschrieben, wurde acetyliert. Umkrystallisiert wurde aus der 10-fachen Menge Benzol. Kleine Krystalltafeln von rhombischem Umrisse. Schmp. 163—164° (k. Th.).

0,1133 g gaben 0,2098 g CO_2 und 0,0761 g H_2O.
0,1324 g „ 22,9 ccm N (20°, 746 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_{12}H_{20}O_4N_4$:		Gefunden:
C	50,7	50,5 %
H	7,1	7,5 „
N	19,7	19,4 „

Leicht löslich in Wasser, Chloroform; wenig in Eisessig, Aceton, Essigester, Äthyl- und Methylalkohol, Toluol; sehr wenig

in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff; kaum in Äther, Petroläther. Verseifung erfolgte leicht durch kochendes Wasser; zu 80% wurde das Äthylamid zurückerhalten.

Während der Carbaminsäurerest durch Amine leicht abgespalten wird, zeigt er gegen saure Mittel eine bemerkenswerte Haftfestigkeit. So, als ein Gemisch von 5 g 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylester und 50 ccm entwässertem Alkohol mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde. Als am nächsten Tage bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft wurde, blieb das salzsaure Salz des Ausgangsmaterials[1]) zurück, aus dem mit Wasser leicht Chlorwasserstoff abgespalten werden konnte. Wurde vor dem Eindampfen $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade gekocht, so wurde ebenfalls die Hauptmenge unverändert zurückerhalten. Dagegen erfolgte weitgehende Zersetzung, als die Lösung auf freier Flamme stark eingekocht wurde.

Amide und Ester der 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure

Zu weiteren Versuchen wurde der 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäureester als Ausgangsmaterial benutzt, der sich von dem im vorigen Kapitel untersuchten Ausgangsmaterial nur durch Ersatz des Methylimino durch Sauerstoff unterscheidet. Es ist bemerkenswert, daß diese Änderung auf die Umsetzungsfähigkeit des fernstehenden Carbaminsäurerestes entscheidend einwirkt. Bei der Methyliminoverbindung tritt er unter Einfluß von Amin völlig unter Bildung der entsprechenden Säureamide aus. Wenn Methylimino fehlt, so wird aus ihm nur COOR abhydrolysiert, und sein Stickstoff bleibt, so daß das bekannte 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-amid[2]) entsteht; das angewendete Amin tritt somit nicht ein, dient vielmehr zur Abspaltung des COOR. Die gleiche Auffassung über den Reaktionsverlauf war übrigens schon bei der ersten Untersuchung der 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäureester gewonnen worden, als die Bildung des 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoylamids aus ihnen sowohl mit Ammoniak als auch mit Salzsäure festgestellt wurde.[3]) Der Amidstickstoff entstammt dem Carbaminsäurerest und nicht dem einwirkenden Ammoniak.

Die gesuchten Alkamide der 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure wurden schließlich aus den entsprechenden Alkaminen und 1-Methyl-

[1]) H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. **406**, 66 (1914).
[2]) H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. **406**, 90 (1914).
[3]) H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. **406**, 63, 90 (1914).

5-äthoxy-hydantoin-carbonsäureäthylester erhalten. Letzterer entstand aus dem entsprechenden 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäureester mit Alkohol und Chlorwasserstoff.

Umsetzung des 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylesters mit Aminen

Eine Lösung von 3 g des eben genannten Äthylesters[1]) in 15 ccm wäßriger, etwa 7-prozent. Äthylaminlösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser in gleicher Weise abgeraucht und dann aus Wasser umkrystallisiert; auch Alkohol kann dazu genommen werden, doch ist die Ausbeute etwas geringer. Das Präparat wurde als das von Damm beschriebene 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-*amid* durch Schmp. 206–207° ohne Zers. (k. Th.), Krystallform und Analyse erkannt. Gef. C 41,8, H 6,0, N 21,0%; ber. C 41,8, H 5,5, N 20,9%.

Der gleiche Stoff entstand bei Verwendung von Methylamin; bemerkt sei, daß dieses Präparat um 1–2° höher schmolz.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester

Ein Gemisch von 15 g 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylester und 90 ccm entwässertem Äthylalkohol wurde ohne Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Am folgenden Tage wurde die Lösung auf dem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft, und der Rückstand mehrfach mit etwas Äthylalkohol abgeraucht. So wurden 12 g des genannten Esters, d. h. rund 95% der berechneten Ausbeute erhalten. Umkrystallisiert wurde aus der 5-fachen Menge Wasser. Kleine, gestreckte, beiderseits zugespitzte Prismen. Schmp. 82—83° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1566 g gaben 0,2667 g CO_2 und 0,0928 g H_2O.
0,1701 g „ 18,3 ccm N (18°, 752 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_9H_{14}O_5N_2$:		Gefunden:
C	46,9	46,5%
H	6,1	6,6 „
N	12,2	12,2 „

Sehr leicht löslich in Aceton, Methylalkohol; leicht in Eisessig, Essigester, Äther, Chloroform, Toluol; weniger in Äthyl-

[1]) H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. **406**, 84 (1914).

alkohol, Benzol; wenig in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther. Kochendes Wasser, verseift auch in einer Stunde nicht.

In genau derselben Weise wurde der Carbaminsäureester auch mit Methylalkohol umgesetzt. Dabei wurde der erwartete Methylester nicht erhalten, sondern unter Umätherung der schon bekannte 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-methylester[1]), der damals aus dem Glykol-dimethyläther der 7-Methyl-harnsäure erhalten worden war. Gef. C 41,4, H 5,7, N 13,8%; ber. C 41,6, H 5,0, N 13,9%. Der Schmelzpunkt unseres Präparates lag bei 125—126°, also um 5° niedriger, als damals gefunden war, wahrscheinlich weil es ein wenig Äthoxyester beigemengt enthielt.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-amid

Eine Lösung von 2 g 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester in 5 ccm 10 prozent. wäßriger Ammoniaklösung wurde 5 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol abgeraucht und aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden etwa 1,4 g kleine Krystalltafeln von rhombischem Umrisse erhalten. Schmp. 206 bis 207° (k. Th.). Ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate, das aus dem Carbaminsäureester erhalten war.[2])

3-Acetylverbindung. Eine Lösung von 3 g in 15 ccm Essigsäureanhydrid wurde $^3/_4$ Stunden gekocht, und dann im Vakuumexsiccator eingedunstet. Durch Abpressen auf Ton wurden 3,2 g Rohprodukt erhalten. Umkrystallisiert wurde aus der 40-fachen Menge Toluol. Rechteckige Krystalltäfelchen. Schmp. 136—137° (k. Th.), nachdem von etwa 125° ab Sintern eingesetzt hatte.

0,1027 g gaben 0,1655 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
0,1408 g „ 21,2 ccm N (18°, 754 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_9H_{13}O_5N_3$:		Gefunden:
C	44,4	44,0%
H	5,4	5,7 „
N	17,3	17,2 „

[1]) H. Biltz, K. Marwitzky, M. Heyn, Ann. Chem. **423**, 136 (1921).
[2]) H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. **406**, 90 (1914).

Leicht löslich in Eisessig; weniger in Methylalkohol; wenig in Äthylalkohol, Aceton, Essigester, Wasser, Chloroform, Benzol, Toluol; sehr wenig in Äther. Acetyl ließ sich, da es in Stellung 3 steht, schon durch kochendes Wasser leicht abspalten.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid

Anders als bei Herstellung des Methylamids der Alloxansäure genügt hier eine Einwirkung von Methylamin unterhalb 0° nicht. Eine Lösung von 10 g 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester in 15 ccm wäßriger Methylaminlösung blieb 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mit entwässertem Methylalkohol abgeraucht. Die 9,4 g Rohprodukt waren schon recht rein. Nach Umkrystallisieren aus Wasser erwies sich das Präparat als gleich mit dem früher durch Äthylieren von Kaffursäure[1]) gewonnenen Präparate.

3-Acetylverbindung. Eine Lösung von 9 g in 50 ccm Essigsäureanhydrid wurde $^3/_4$ Stunden gekocht, und dann im Vakuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure eingeengt. Es krystallisierten 8 g Rohprodukt. Umkrystallisiert wurde aus der dreifachen Menge Benzol. Kleine Krystalltafeln von rhombischem Umrisse. Schmp. 111—112° (k. Th.) ohne Zers.

0,1620 g gaben 0,2762 g CO_2, 0,0931 g H_2O.
0,1545 g „ 22,6 ccm N (20°, 756 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_5N_3$:		Gefunden:
C	46,7	46,5 %
H	5,9	6,4 „
N	16,4	16,6 „

Sehr leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Wasser, Toluol; leicht in Eisessig, Benzol; weniger in Tetrachlorkohlenstoff; sehr wenig in Äther; kaum in Petroläther. Kurzes Kochen der wäßrigen Lösung verseift leicht.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-äthylamid

A. Hydrat. Eine Lösung von 13 g 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester in 26 ccm etwa 10-

[1]) H. Biltz, Ber. 43, 1628 (1910).

prozent. wäßriger Äthylaminlösung wurde 5 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand (11 g) wurde mit entwässertem Alkohol abgeraucht. Zum Umkrystallisieren wurde in der gleichen Gewichtsmenge Methylalkohol gelöst, und nach und nach mit der sechsfachen Menge Äther versetzt. Langsam ging die zuerst kommende ölige Abscheidung in kleine, dünne, rechteckig endigende Prismen über. Schmp. 131—132° (k. Th.).

0,1265 g gaben 0,2018 g CO_2, 0,0779 g H_2O.
0,1077 g „ 16,1 ccm N (19°, 755 mm, 23% KOH).
0,1032 g „ 15,3 ccm N (18°, 754 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_9H_{15}O_4N_3$, H_2O:		Gefunden:	
C	43,7	43,5	— %
H	6,9	6,9	— „
N	17,0	17,0	16,9 „

Sehr leicht löslich in Eisessig, Methylalkohol; leicht in Wasser; etwas weniger in Äthylalkohol; wenig in Essigester, Chloroform, Toluol; sehr wenig in Aceton, Äther, Petroläther, Benzol; kaum in Tetrachlorkohlenstoff.

B. Anhydrid. Eine Probe des eben beschriebenen Hydrats sublimierte bei achtstündigem Erhitzen auf 80° bei Unterdruck fast völlig, wobei das Krystallwasser abgespalten wurde. Schmp. 101—102° (k. Th.).

0,0454 g gaben 7,4 ccm N (18°, 756 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_9H_{15}O_4N_3$:		Gefunden:
N	18,3	18,6 %

Eine krystallisierte Acetylverbindung darzustellen, gelang nicht.

Salze der Alloxansäure; ein Beitrag zur systematischen Untersuchung von Hydraten

Von

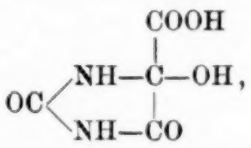
Heinrich Biltz und **Fritz Lachmann**

(Eingegangen am 3. Juni 1926)

Die zweibasische Natur der Alloxansäure ist schon früh als mit ihrer Formel schwer verständlich aufgefallen.[1]) In der Tat war sie unverständlich bei der alten Formulierung

$$H_2N{-}CO{-}NH{-}CO{-}CO{-}COOH$$

Besser verträgt sie sich mit der neuen Formulierung[2])

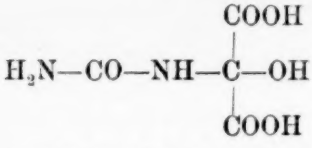


in der außer dem Carboxylwasserstoff der in Stellung 3 zwischen 2CO stehende Wasserstoff saure Natur besitzt.

Immerhin waren auch hier Bedenken nicht von der Hand zu weisen. Die Formel einer 5-Oxy-hydantoin-5-carbonsäure läßt eine starke Verschiedenheit der beiden aziden Wasserstoffe in ihrem Aziditätsgrade erwarten, die sich in einer Bevorzugung saurer Salze ausdrücken müßte. Saure Salze sind zwar bekannt; aber eine besondere Bevorzugung solcher saurer Salze läßt sich gegenüber den neutralen Salzen, in denen die Alloxansäure als zweibasische Säure auftritt, nicht feststellen.

Nun zeigten einige Vorversuche, die Herr Dr. W. Klemm[3]) mit neutralem alloxansauren Barium anstellte, daß dieses Salz von seinem Krystallwasser anscheinend 1 Mol. fester bindet als die übrigen, so daß die Möglichkeit einer chemischen Bindung näher rückte. Als möglich erschien, daß das Bariumsalz und wohl auch die übrigen neutralen Salze sich von der aufgespaltenen Form einer Ureïdotartronsäure

[1]) H. Limprecht, Ann. Chem. **111**, 133 (1859).
[2]) H. Biltz, M. Heyn, M. Bergius, Ann. Chem. **413**, 68 (1916).
[3]) Dissertation W. Klemm, Breslau 1923.



ableiten. In der Tat entstand beim Einleiten von Stickoxyden in einem Gemisch von alloxansaurem Barium und Wasser Mesoxalsäure in rund 20% der berechneten Menge, die als Phenylhydrazon gefaßt und erkannt wurde. Diese Umsetzung wäre durch einen Abbau der offenen Harnstoffkette zu erklären. Im Gegensatze dazu gab eine wäßrige Lösung von neutralem, alloxansauren Kalium keine Mesoxalsäure, weil hier vermutlich die cyclische und deshalb gegen N_2O_3 beständige Alloxansäure schneller frei wird, als daß ein Abbau der wahrscheinlich anzunehmenden offenen Harnstoffkette einsetzt.

Diese Erfahrungen machten eine genauere Prüfung von alloxansauren Salzen auf ihren Krystallwassergehalt wünschenswert, zu der wir uns vereinigten. Dabei war Feststellung, ob 1 Mol. Krystallwasser wesentlich stärker als die anderen gebunden sind, anzustreben. Bei dieser Untersuchung ergaben sich größere Schwierigkeiten, als zunächst anzunehmen war, so daß eine ausführliche Darlegung unserer Erfahrungen wünschenswert ist. Auch zeigten sich Gesichtspunkte, die ganz allgemein für die systematische Untersuchung von Hydraten von Bedeutung sind.

Alloxansaures Barium

Alloxansaures Barium wurde von Liebig und Woehler[1]) zuerst hergestellt. Sie fanden einen Gehalt von 20,3 und 20,4% H_2O[2]), woraus auf ein Tetrahydrat mit 19,6% H_2O zu schließen ist. Entsprechend fand W. Klemm 19,7 und 19,5% H_2O. Beilstein[3]) führt ein Hydrat mit $4^1/_2$ Mol. H_2O an. Liebig und Woehler erhielten bei 120° ein Präparat, dessen Analyse am besten auf ein Hemihydrat stimmt:

Berechnet für $C_4H_2O_5N_2Ba$, $^1/_2 H_2O$:		Gefunden:
C	15,8	15,5 %
H	1,0	1,2 „
Ba	45,1	44,4 „
H_2O	3,0	2,0 „

ohne daß die Formel des Monohydrats oder auch des Anhydrids ganz ausgeschlossen wäre.

[1]) J. Liebig, H. Woehler, Ann. Chem. **26**, 296 (1838).

[2]) Die im folgenden angegebenen Prozentzahlen älterer Analysen sind neu errechnet.

[3]) Beilstein, Handb. d. org. Chem., 4. Aufl., III, 772.

Bariumalloxanat wurde wie üblich aus Alloxan und Bariumhydroxyd bereitet und aus Wasser umkrystallisiert. Mikroskopisch kleine Rhomboederchen von einheitlichem Aussehen. Die unmittelbare Bestimmung ihres Wassergehaltes durch Erhitzen bei Unterdruck der Wasserstrahlpumpe, die wir zunächst vornahmen, führte nicht zu eindeutigen Ergebnissen; je nach der Entwässerungstemperatur wurden wechselnde Werte erhalten, die zwischen 16,3% (bei 80°) und 20,1% (bei 150°) lagen. Eine Bariumbestimmung des letzten Entwässerungsproduktes ergab 48,3% Ba, während sich für $C_4H_2O_5N_2Ba$ nur 46,5% berechnen; somit ist bei erhöhter Temperatur schließlich Zersetzung eingetreten.

Deshalb wählten wir zur Wasserbestimmung einen indirekten Weg: wir ermittelten den Bariumgehalt und leiteten aus ihm den Wassergehalt rechnerisch ab, was ohne Bedenken ist, weil letzterer niedriger als jener ist, und Fehler sich somit verkleinern.

In der Fortsetzung ergab sich, daß Bariumalloxanat einen Teil seines Krystallwassers sehr locker gebunden hat. Ein Präparat enthielt nach dem Umkrystallisieren und kurzem Trocknen an der Luft 37,0% Ba = 4,2 Mol. H_2O, nach weiterem 24-stündigem Stehen an der Luft aber 37,9% Ba = 3,7 Mol. H_2O. Durch Aufbewahren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure sank der Wassergehalt schnell weiter auf etwa 3,5 Mol. Es galt also Präparate herzustellen, die zwar trocken waren, aber von ihrem Krystallwasser noch nichts verloren hatten. Das gelang durch Waschen mit Alkohol, Umschütteln mit entwässertem Alkohol, Absaugen, Waschen mit durch Natrium entwässertem Äther, Umschütteln mit entwässertem Äther und kurzes Trocknen im Vakuumexsiccator (15—20 Minuten), wodurch der anhaftende Äther entfernt wurde.

Besondere Versuche lehrten, daß diese Arbeitsweise einwandfrei ist. Ein so hergestelltes Präparat enthielt 36,1% Ba = 4,7 Mol. H_2O; wurde es 8 Tage unter entwässertem Alkohol aufbewahrt, so stieg der Bariumgehalt auf 36,6% Ba = 4,4 Mol. H_2O. Hieraus ergibt sich, daß Alkohol zwar imstande ist, Krystallwasser abzuspalten, aber so schwach, daß eine wesentliche Einwirkung in der kurzen Zeit der Krystalltrocknung nicht zu befürchten ist.

Pentahydrat

Die nächste Aufgabe war, Präparate von alloxansaurem Barium mit maximalem Gehalte von Krystallwasser herzustellen. Hierzu schien es zweckmäßig, die Krystallisation bei tiefer Temperatur vor sich gehen zu lassen. Folgender Versuch zeigt, daß diese Überlegung richtig war. Eine Lösung von 10 g rohem Bariumalloxanat in 350 ccm heißem Wasser wurde, ohne daß die Lösung vorher gekocht wurde, zur Krystallisation beiseite gestellt. Beim Abkühlen bis etwa 35° schieden sich etwa 3 g eines Präparates a ab; bis etwa 15° kamen 2 g eines Präparates b und bei starkem Kühlen noch 1 g c. Die Präparate wurden, wie beschrieben, mit Alkohol und Äther getrocknet. Die Analyse dieser drei Präparate ergab: a) 37,79% Ba = 3,8 Mol. H_2O, b) 36,9% Ba = 4,3 Mol. H_2O, c) 36,70% Ba = 4,4 Mol. H_2O. Man erkennt, daß der Gehalt an Krystallwasser mit der Tiefe der Krystallisationstemperatur zunimmt. In gleicher Weise wurde eine Reihe von Präparaten zur Krystallfraktion a und b umkrystallisiert und analysiert. Dabei ergab sich, daß manchmal auch schon im Anteile a, d. h. oberhalb 35°, Krystalle mit hohem Krystallwassergehalte kamen; und daß der Krystallwassergehalt auch bei dieser vorsichtigen Arbeitsweise nicht konstant gefunden wird. Es ist zu schließen, daß das Hydrat mit höchstem Krystallwassergehalte einen Teil seines Krystallwassers sehr locker gebunden hält, und daß der maximale Krystallwassergehalt aus dem höchsten gefundenen abzuleiten ist. Dies waren Präparate mit 36,4% Ba = 4,6 Mol. H_2O, mit 36,01% Ba = 4,8 Mol. H_2O, mit 35,90% Ba = 4,9 Mol. H_2O, mit 35,9% Ba = 4,9 Mol. H_2O, mit 35,57% Ba = 5,1 Mol. H_2O, mit 35,57% Ba = 5,1 Mol. H_2O. Bei einigen Versuchen enthielten aber die Tieftemperaturkrystalle weniger Wasser.

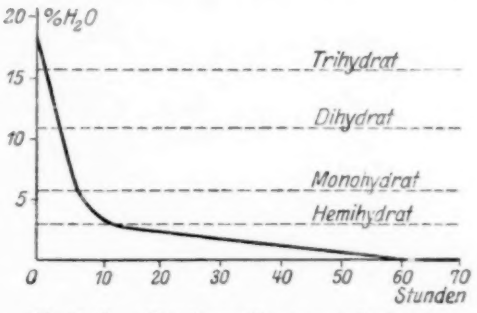
Wir schließen, daß Bariumalloxanat als Pentahydrat $C_4H_2O_5N_2Ba, 5H_2O$ krystallisieren kann, daß es aber wenigstens 1 Mol. Krystallwasser außerordentlich wenig fest hält.

Abbau zu niederen Hydraten

Eine erste Versuchsreihe lehrte, daß Bariumalloxanat sein Krystallwasser bei 80° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe völlig verliert. Die ersten Mole Krystallwasser treten schnell

aus. Die Wasserabgabe verlangsamt sich, wenn nur noch 1 Mol. Wasser vorhanden ist, und verläuft von $^1/_2$ Mol. Wassergehalt ab außerordentlich langsam. Diese Ergebnisse schließen sich den mit der Unbeständigkeit des Pentahydrats gemachten aufs beste an.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß zunächst aus Bariumbestimmungen des zu entwässernden Präparats sein Wassergehalt abgeleitet wurde. Eine Einwage von 0,3—1,0 g wurde in einem Schiffchen in der „Trockenpistole" durch Benzoldampf auf 80° erhitzt, wobei unter Vorlage von Phosphorpentoxyd mit der Wassertrahlpumpe evakuiert wurde. Die Gewichtsabnahme wurde von Zeit zu Zeit bestimmt, und daraus auf das noch vorhandene Krystallwasser umgerechnet. Einige Zahlen mögen das erhärten. Im übrigen gibt das Kurvenblatt I ein Bild von dem Verlaufe der Wasserabgabe. Da die Kurven beider Versuchsreihen sehr nahe beieinander liegen, ist nur eine gezeichnet.



Blatt I. Bariumalloxanat bei 80° und Unterdruck

I. Anfangsgehalt 18,6 % H_2O.

Zeit in Stunden:	7	14	28	35	51	64	70
H_2O-Gehalt in %:	5,4	2,7	1,6	1,3	0,2	0,0	0,0

II. Anfangsgehalt 18,6 % H_2O.

Zeit in Stunden:	2	6	9	15	23
H_2O-Gehalt in %:	13,6	4,7	3,5	2,2	1,8

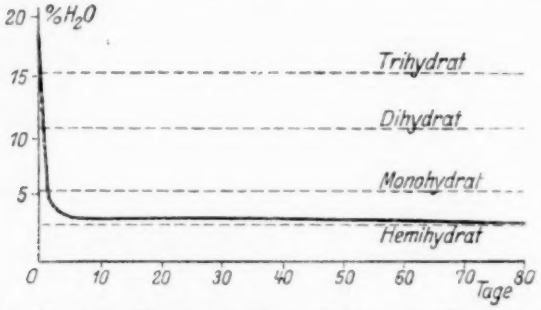
Hemihydrat

Die Entwässerung von Bariumalloxanat über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur führte langsam zum Hemihydrate. Im übrigen wurde, wie schon beschrieben, verfahren. Zwei getrennte Versuche gaben dabei genau gleiche Werte; nur einige von ihnen seien angeführt.

Anfangsgehalt 18,8 % H_2O.

Zeit in Tagen:		2	7	13	24	49	76
H_2O-Gehalt in %:	I.	4,2	3,5	3,2	3,1	3,0	2,9
	II.	4,1	3,4	3,1	3,1	3,0	2,7

Ein so erhaltenes Halbhydrat wurde aus Wasser umkrystallisiert, wobei Bariumalloxanat unverändert mit 4,6 Mol. Krystallwasser auskrystallisierte. Das beweist, daß bei der Entwässerung keine chemische Veränderung des Salzes erfolgt ist. Ein deutlicheres Bild als die Tabelle vermittelt das Kurvenblatt II, auf dem nur eine Kurve, die den Entwässerungs-



Blatt II. Bariumalloxanat über P_2O_5 bei Unterdruck und Zimmertemperatur

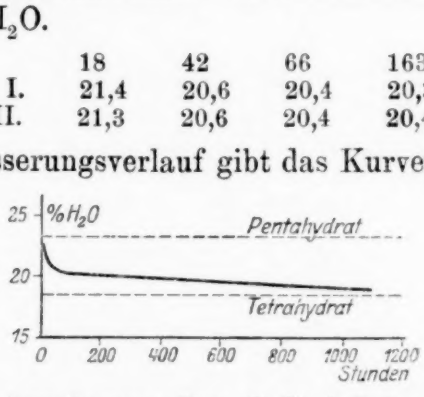
verlauf beider Versuchsreihen wiedergibt, gezeichnet ist. Der hierdurch gelieferte Nachweis eines Halbhydrats macht den Verlauf der bei 80° gefundenen Entwässerungskurve verständlich.

Tetrahydrat

Über Calciumchlorid im gewöhnlichen Exsiccator geht die Entwässerung nur bis zum Tetrahydrate. Auch hier liegen zwei völlig übereinstimmende Versuchsreihen vor. Anfangsgehalt 22,8% H_2O.

Zeit in Stunden:		18	42	66	163	360	1100
H_2O-Gehalt in %:	I.	21,4	20,6	20,4	20,3	20,0	18,8
	II.	21,3	20,6	20,4	20,4	20,3	18,8

Den Entwässerungsverlauf gibt das Kurvenblatt III wieder.



Blatt III. Bariumalloxanat über $CaCl_2$ bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur

Dieser Nachweis eines Tetrahydrates interessiert, weil beim Nachweise des Hemihydrates aus dem Verlaufe der Entwässe-

rungskurve keine Andeutung auf sein Vorhandensein zu entnehmen war. Auf die Ursache hierfür und auf das methodisch Wichtige der Entwässerung ist am Schlusse dieser Abhandlung eingegangen.

Das Ergebnis der Untersuchung ist dahin zusammenzufassen, daß vom Bariumalloxanat ein Penta-, Tetra- und Hemihydrat nachgewiesen wurden. Ein Monohydrat, dessen Existenz vermutet war, ließ sich nicht feststellen; vielleicht wird es (vgl. das Schlußkapital dieser Abhandlung) im nicht evakuierten Exsiccator über Phosphorpentoxyd erhalten.

Alloxansaures Strontium

Nach Liebigs und Woehlers Analysen[1]) krystallisiert Strontiumalloxanat mit 4 Mol. Krystallwasser. So ist es im Beilstein[2]) verzeichnet.

	Berechnet:	Gefunden:	
Sr	27,6	26,9	26,7 %
H_2O	22,7	22,9	21,1 „

Nach einer Strontiumbestimmung, die W. Klemm in seiner Dissertation anführt, scheint ein Pentahydrat vorzuliegen; berechn.: Sr 26,1 gefunden: 26,4. Doch reicht dieses Material zu einem Entscheid nicht aus.

Wir stellten Strontiumalloxanat her durch Versetzen einer etwa 15-prozent. wäßrigen Lösung von 15 g Alloxanmonohydrat mit einer heißen, klaren Lösung von 30 g Strontiumhydroxyd in 300 ccm Wasser. Ausbeute 38 g. Der fein kristalline Niederschlag wurde aus der 25-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert; Kochen wurde vermieden, weil es zu Zersetzung führt. Zur Untersuchung wurde der unterhalb 35° auskrystallisierende Anteil, der etwa $^1/_3$ des Rohproduktes betrug, verwendet. Gewaschen und getrocknet wurde, wie beim Bariumsalze beschrieben ist. Beiderseits zugespitzte kleine Prismen. Die Analyse ergab, daß ein Pentahydrat vorlag; das Krystallwasser ließ sich bei 110° und Unterdruck bestimmen.

0,1922 g gaben 0,1000 g CO_2 und 0,0588 g H_2O.
0,1450 g „ 0,0749 g CO_2 „ 0,0454 g H_2O.
0,2294 g „ 0,1269 g $SrSO_4$.
0,4441 g „ 0,2478 g „
0,4209 g „ 0,2355 g „
0,4985 g „ 0,2773 g „

---

[1]) J. Liebig, Fr. Wöhler, Ann. Chem. 26, 297 (1838).
[2]) Beilstein, Handb. d. org. Chem. 4. Aufl., III, 772.

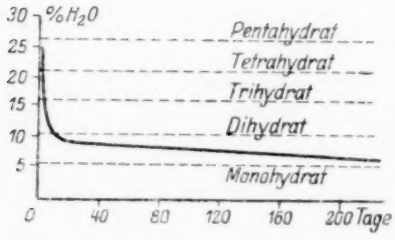
0,2486 g gaben bei 110° im Vakuum in 48 Stunden 0,0666 g.
0,2320 g „ „ „ „ „ „ „ „ 0,0622 g.
0,1692 g „ „ „ „ „ „ 22 „ 0,0442 g
(zu kurze Zeit).

Berechnet für $C_4H_2O_5N_2Sr, 5H_2O$:		Gefunden:			
C	14,3	14,2	14,1	—	— %
H	3,6	3,4	3,5	—	— „
Sr	26,1	26,4	26,6	26,7	26,5 „
H_2O	26,8	26,8	26,8	26,1	— „

Bemerkenswert ist, daß beim Strontiumsalze das Pentahydrat wesentlich beständiger ist, als beim Bariumsalze, so daß sein Nachweis keine Schwierigkeit machte.

Abbau des Pentahydrats

Abgebaut wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsiccator. Einwage 0,5717 g. 3 Mol. Wasser werden schnell abgegeben; von da ab erfolgt die weitere Wasserabgabe langsam und weist durch langes Halten auf ein $1^1/_2$-Hydrat, das schließlich weiter langsam etwas Wasser abgab. Einige Zahlen und das Kurvenblatt IV veranschaulichen das ausreichend. Auf etwaige Bildung eines Tetrahydrates wurde nicht geprüft.



Blatt IV. Strontiumalloxanat bei 110° und Unterdruck

Entwässerung (Anfangsgehalt 26,8% H_2O).

Zeit in Tagen:	1	11	14	28	64	128	177	213
H_2O-Gehalt in %:	22,7	10,6	10,3	9,3	8,8	8,1[1])	7,4[1])	6,9[1])

Strontiumalloxanat krystallisiert ebenso wie Bariumalloxanat und Calciumalloxanat maximal mit 5 Mol. Krystallwasser. Von niedrigeren Hydraten wurde nur ein $1^1/_2$-Hydrat wahrscheinlich gemacht.

Neutrales alloxansaures Calcium

Nach den Analysen A. Schliepers[2]) krystallisiert das neutrale Calciumalloxanat mit 5 Mol. Kristallwasser; gleiches zeigte eine Calcium-

[1]) Die letzten drei der angeführten Werte wurden korrigiert, weil vor ihrer Feststellung durch einen Unfall ein wenig Substanz verloren gegangen war.

[2]) A. Schlieper, Ann. Chem. 55, 275 (1845).

bestimmung von W. Klemm, gefunden 13,9% Ca und schließlich unsere Analysen.

Zur Darstellung wurde eine Lösung von 15 g rohem, neutralem Kaliumalloxanat, dessen Bereitung weiter unten beschrieben ist, mit einer Lösung von 7 g Calciumchlorid gefällt. Die 15 g Rohprodukt wurden aus der 30-fachen Menge heißen Wassers ohne Kochen umkrystallisiert. Gewaschen wurde mit Alkohol und Äther, wie beschrieben. Kleine, tafelig ausgebildete Prismen mit rhombischem Umrisse.

0,3882 g gaben 0,1847 g $CaSO_4$.
0,6525 g „ 0 3112 g „
0,6463 g „ 0,3070 g „

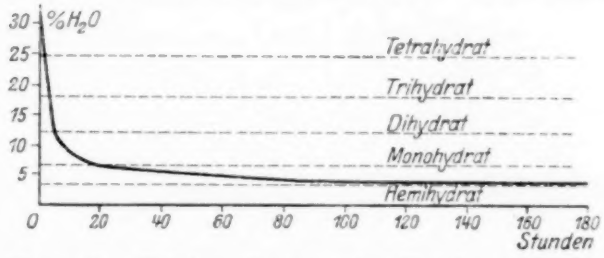
Berechnet für $C_4H_2O_5N_2Ca, 5H_2O$:	Gefunden:		
Ca 13,9	14,0	14,0	14,0%

Die Entwässerung wurde sowohl bei 100° als auch bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd durchgeführt. Im ersteren Falle wurde einfach im elektrisch geheizten Trockenschranke bei Atmosphärendruck gearbeitet. Einige der festgelegten Punkte zweier Versuche seien angeführt.

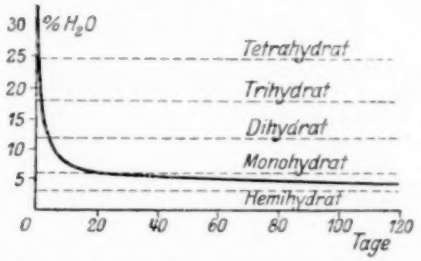
Anfangsgehalt 31,3% H_2O.

Zeit in Stunden:	2	9	12	20	40	80	100	180
H_2O-Gehalt in %: I.	21,5	9,0	7,7	6,6	5,1	4,0	3,9	3,5
II.	23,9	10,8	9,5	8,1	6,5	4,6	4,4	3,8

Der Verlauf dieser Entwässerungsversuche führt — besonders einleuchtend in der Kurve V — zur Annahme eines



Blatt V. Neutrales Calciumalloxanat im Trockenschranke bei 100°



Blatt VI. Neutrales Calciumalloxanat über P_2O_5 bei Unterdruck und Zimmertemperatur

Hemihydrates (ber. 3,1). Zu gleichem Ergebnisse führt die Entwässerung über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur, vgl. Kurve VI.

Anfangsgehalt 31,3 % H_2O.

Zeit in Tagen:	1	4	7	15	21	40	63	84	99	120
H_2O-Gehalt in %:	23,9	12,0	8,1	6,8	5,9	5,3	4,9	4,7	4,6	4,4

Anders als beim Strontiumsalze, aber ebenso wie beim Bariumsalze wurde somit ein Pentahydrat und ein Hemihydrat festgestellt. Auf Bestehen eines Tetrahydrates wurde nicht geprüft. Das Pentahydrat hält sein Krystallwasser wesentlich fester als das Bariumsalz. Ein Monohydrat trat bei der Entwässerung nicht auf, wennschon das vorletzte Halbmol. Wasser nur langsam austrat.

Saures alloxansaures Calcium

A. Schlieper[1]) stellte das Salz zuerst her. Aus seiner Analyse folgt Existenz eines Pentahydrats (berechnet: H_2O 20,1, gefunden: 20,1 20,4). Im Gegensatze dazu fand Staedeler[2]) einen Gehalt von 24,0 % H_2O, woraus auf ein Hexahydrat (berechnet H_2O 23,2) zu schließen ist; dies Hexahydrat verliert nach seinen Beobachtungen leicht, so über Schwefelsäure 1 Mol. Krystallwasser und geht dabei in Schliepers Pentahydrat über. Das Hexahydrat ist im Beilstein[3]) angeführt.

Zum Entscheid stellten wir das Salz in ähnlicher Weise wie Schlieper her, nämlich durch Umsetzen von 12 g Monokalium-alloxanat[4]) mit 5,5 g Calciumchlorid. Das Rohprodukt (13,5) wurde aus der 15-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert. Gewaschen wie beschrieben. Kleine tafelig ausgebildete Prismen mit sechsseitigem Umrisse. Die Analyse zeigte, daß das Salz 6 Mol. Krystallwasser enthält.

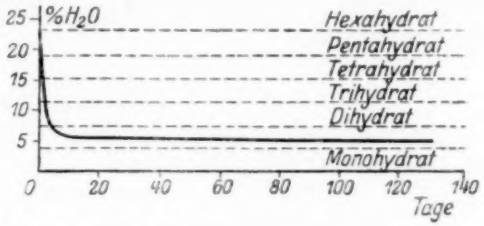
0,4370 g gaben 0,1269 g $CaSO_4$ und 0,6554 g 0,1892 g $CaSO_4$.
0,4114 g „ 0,1230 g $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_4H_3O_5N_2)_2Ca$, $6H_2O$:		Gefunden:		
Ca	8,6	8,5	8,5	8,8 %

Die Entwässerung des Hexahydrats wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur ver-

[1]) A. Schlieper, Ann. Chem. **55**, 276 (1845).
[2]) G. Staedeler, Ann. Chem. **97**, 120 (1856).
[3]) Beilstein, Handb. d. org. Chem. 4. Aufl., III, 772.
[4]) R. Behrend, K. Zieger, Ann. Chem. **410**, 353 (1915).

folgt, worüber eine Auswahl von Werten und die Kurve VII Rechenschaft geben soll.



Blatt VII. Saures Calciumalloxanat über P_2O_5 bei Unterdruck und Zimmertemperatur

Anfangsgehalt 23,2% H_2O.

Zeit in Tagen:	3	4	8	12	32	81	131
H_2O-Gehalt in %:	7,1	6,3	5,4	5,1	5,1	5,2	5,0

Staedelers Hexahydrat ist sicher. Der steile Abfall der Kurve in den ersten Tagen könnte Bedenken gegen die alten Feststellungen Schliepers und Staedelers von einem Pentahydrate wecken. Daß das nicht berechtigt wäre, ist weiter unten gezeigt. Unsere Versuche erweisen die Existenz eines noch nicht beobachteten Monohydrates, für das sich 3,9% H_2O berechnen.

Neutrales alloxansaures Kalium

Schlieper (auf S. 265 seiner Abhandlung) stellte durch Vollanalysen seines Präparates einen Gehalt von 3 Mol. Wasser fest, von denen $2^1/_2$ Mol. weniger fest gebunden seien. (Berechnet für Abgabe von $2^1/_2$ Mol. H_2O 15,5%, gefunden 15,4, 15,9.) Ähnliche Werte für den Wasserverlust fanden Piloty und Finckh[1]; nämlich 15,5 und 16,3. Für das zurückbleibende Hemihydrat wurde von Schlieper ermittelt N 11,4, gefunden 11,8. Im Beilstein[2]) ist das Trihydrat verzeichnet.

Wir stellten ein Präparat nach folgender Vorschrift her. Eine Lösung von 20 g Alloxanmonohydrat in 80 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 25 g Kali in 80 ccm Wasser gemischt. Die gelbliche Mischung wurde nach und nach mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und mit einem

[1]) O. Piloty, C. Finckh, Ann. Chem. **333**, 89, 92 (1904).
[2]) Beilstein, Handb. d. org. Chem. 4. Aufl., III, 772.

Tropfen Wasser geklärt. Nach einstündigem Kühlen waren 34 g Rohprodukt ausgeschieden; es wurde aus der doppelten Menge heißem Wasser unter Kühlen umkrystallisiert. Die Krystalle wurden mit Alkohol und Äther getrocknet. Kleine derbe Prismen.

0,4920 g gaben 0,2974 g K_2SO_4 und 0,8566 g 0,5136 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_4H_2O_5N_2K_2$, $3H_2O$:		Gefunden:	
K	26,9	27,1	26,9 %

Entsprechend den früheren Bestimmungen fanden wir, daß das Trihydrat beim Erhitzen im offenen Tiegel auf 100° in 36 Stunden $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser verliert.

0,7119 g gaben 0,1120 g H_2O und 0,5972 g 0,0935 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
H_2O	15,6 %	15,7	15,7 %

Systematische Entwässerungsversuche zeigten nun auffallenderweise dies Hemihydrat, an dessen Existenz nach den Erfahrungen verschiedener Forscher nicht zu zweifeln ist, nicht. So, als bei 80° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe entwässert wurde.

Anfangsgehalt 18,6 % H_2O.

I. Zeit in Stunden:	4	7	14	24
H_2O-Gehalt in %:	1,9	1,4	1,0	0,9
II. Zeit in Stunden:	5	13	24	46
H_2O-Gehalt in %:	1,4	1,1	1,0	0,9

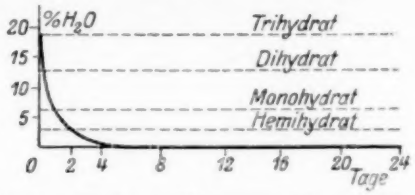
Die Entwässerung geht somit glatt über ein Hemihydrat mit 3,1 % H_2O hinweg. Nach der Kurve und den Erfahrungen der früheren Entwässerungsversuche ist zu schließen, daß das verwandte Präparat von vornherein um 0,9 % Wasser zu wenig enthalten hat, so daß die Kurve die Abszissenachse aus diesem Grunde nicht erreicht.

Die systematische Entwässerung im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur ließ ebenfalls das Hemihydrat nicht erkennen.

Anfangsgehalt 18,9 % H_2O.

Zeit in Tagen:		1	2	4	9	16	24
H_2O-Gehalt in %:	I.	5,3	3,3	0,1	0,0	—	—
	II.	4,8	2,9	0,5	0,1	0,0	0,0

Der Versuch II ist in der Kurve VIII dargestellt. Die Kurve von Versuch I verläuft fast ebenso.



Blatt VIII. Neutrales Kaliumalloxanat über P_2O_5 bei Unterdruck und Zimmertemperatur

Unsere Untersuchung bestätigt, daß Dikalium-alloxanat mit 3 und mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser krystallisiert.

Saures alloxansaures Kalium

Monokaliumalloxanat ist in der Literatur als Salz ohne Kristallwasser beschrieben. Daran könnten Zweifel entstehen, da Schlieper (S. 267 seiner Abhandlung) sein Präparat vor der Analyse bei 100° trocknete und R. Behrend und R. Zieger[1]) keine Angaben über die Trocknung machen.

Zur Nachprüfung stellten wir Monokaliumalloxanat im Anschlusse an die Vorschrift von Behrend und Zieger her. Eine Lösung von 16 g Alloxanmonohydrat in 50 ccm Wasser wurde unter Kühlung nach und nach mit 6 g Kali versetzt. Das zunächst ausgeschiedene Kaliumalloxan ging beim Stehen über Nacht in Lösung. Dann wurde die rote Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Bei starkem Kühlen und Anreiben der Wandung schieden sich 19 g Rohprodukt ab. Umkrystallisiert wurde aus der doppelten Menge warmen Wassers unter Kühlung. Sehr feine, flache Täfelchen von rhombischem Umrisse. Gewaschen und getrocknet wurde mit Alkohol und Äther, wie oben beschrieben ist.

0,5410 g gaben 0,2348 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_4H_3O_5N_2K$:	Gefunden:
K 19,7	19,5%

Erhitzen auf 80° im Vakuum veränderte das Gewicht einer Probe nicht. Das Salz krystallisiert somit in der Tat ohne Krystallwasser.

Prinzipielles zur Methodik der Krystallwasserbestimmungen

Bei drei der im Vorstehenden untersuchten Stoffe konnten durch die Entwässerungskurven gewisse mittlere Hydrate

[1]) R. Behrend und R. Zieger, Ann. Chem. **410**, 353 (1915).

nicht nachgewiesen werden, die entweder präparativ oder sonstwie festgestellt waren. So beim Bariumalloxanat das Tetrahydrat, das aus dem Pentahydrate im Exsiccator über Calciumchlorid entsteht, oder einfach durch Stehen an der Luft, so daß es frühzeitig beobachtet und als höchstes Hydrat angesehen wurde. Bei der Entwässerung des Pentahydrates hatte es sich aber weder bei 80° noch bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd im Kurvenverlaufe bemerkbar gemacht, was namentlich bei der langsamerern Entwässerung bei Zimmertemperatur zu erwarten gewesen wäre. Ähnlich liegt der Fall beim sauren Calciumalloxanate, das maximal mit 6 Mol. Krystallwasser krystallisiert, von ihm aber 1 Mol. leicht verliert (Staedeler), wobei das auch von Schlieper untersuchte Pentahydrat entsteht; bei unserer Entwässerung im Vakuumexsiccator über P_2O_5 fiel das Pentahydrat vollkommen aus. Und schließlich das Dikaliumalloxanat, dessen wiederholt sicher gestelltes Hemihydrat in der Entwässerungskurve nicht zum Ausdrucke kam.

Ein Vergleich läßt den Grund für dies unterschiedliche Verhalten erkennen. Unsere Entwässerungen wurden meist im Vakuum der Wasserstrahlpumpe vorgenommen, entweder bei 80° oder bei Zimmertemperatur. Unter diesen Bedingungen wird das aus dem Präparate sich abspaltende Wasser sofort weggeführt, so daß der Partialdruck des Wassers in der Atmosphäre direkt am Präparate stets außerordentlich niedrig ist. Unter dieser Bedingung geht die Entwässerung über manche mittlere Hydrate hinweg, so daß ihr Nachweis bei dieser Versuchsanordnung unmöglich ist. Führen die Versuchsbedingungen jedoch nicht zu einer so prompten Wegführung des abgespaltenen Wassers, so herrscht in der Umgebung des Präparates ein höherer Dampfdruck von Wasser, der die Entwässerung bei einem mittleren Hydrate zum Halten bringen kann. So erklärt sich unser Nachweis vom Tetrahydrate des Bariumalloxanats im Calciumchlorid-Exsiccator bei Atmosphärendruck: das freiwerdende Wasser wird dabei durch Diffusion nur langsam vom Präparate weggeführt, so daß ein gewisser Partialdruck von Wasser in seiner Umgebung bestehen bleibt, der eben ausreicht, das Tetrahydrat zu konservieren. Ebenso erklärt sich die Entwässerung vom Penta-

hydrate des sauren Calciumalloxanats, über Phosphorpentoxyd bei Atmosphärendruck. Beim Dikaliumalloxanat entsteht das Hemihydrat durch einfache Entwässerung bei 100°. Hier ist der Fall besonders einleuchtend, weil ohne jedes Trocknungsmittel gearbeitet wurde, im Tiegel über dem Präparate sich somit ein wesentlicher Wassergehalt in der Atmosphäre ausbildete, der das Hemihydrat als recht beständig erscheinen läßt, so daß es den früheren Untersuchern als wohl definiertes Hydrat leicht entgegentrat. Aus dieser Darlegung folgt, daß bei der letzteren Arbeitsweise die Bedingungen für Konserviesung eines mittleren Hydrates wesentlich günstiger liegen, als wenn ein Trocknungsmittel bei Atmosphärendruck verwendet wird, wobei nur die geringe Diffusionsgeschwindigkeit das wirksame ist.

Diese Erfahrungen ergeben prinzipiell nichts Neues. Es genügt zum Aufsuchen der existenzfähigen Hydrate nicht, das maximale Hydrat bei bestimmter, erhöhter Temperatur abzubauen, wenn nicht gleichzeitig der jeweilige Dampfdruck des Wassers mit bestimmt wird. Nötig sind somit Gleichgewichtsbestimmungen, bei denen Temperatur und Dampfdruck der einzelnen, verschieden viel Wasser enthaltenden Präparate festgelegt werden. Unsere Erfahrungen, bei denen einige mittlere Hydrate zufällig gefaßt wurden, stellen keine systematische Untersuchung der Entwässerung dar. Sie sind lehrreich, weil sie eindrucksvoll belegen — was der organische Chemiker zu unterschätzen geneigt ist —, daß die Ermittlung vorhandener Hydrate auch in einfachen Fällen eine ausführliche Gleichgewichtsbestimmung verlangt, wie sie z. B. von Hüttig und Mitarbeitern[1]) in einer Reihe von Untersuchungen ausgeführt sind.

Erst nach Abschluß unserer Untersuchung wurde uns diese Lage klar. Somit mußte eine systematische Festlegung der Gleichgewichte unterbleiben. Es wird gehofft, daß sich später Gelegenheit findet, auf sie zurückzukommen.

---

[1]) Über die Arbeitweise vgl. G. F. Hüttig, Zeitschr. f. anorg. Chem. **114**, 162 (1920), **121**, 245 (1922), **137**, 155 (1924).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme

4. Mitteilung: [1])

Das „Auftau–Schmelzdiagramm" als Mikromethode

Von

Heinrich Rheinboldt und **Mariette Kircheisen**

(Eingegangen am 17. Juni 1926)

Neben der größeren Zuverlässigkeit, durch Vermeidung von Unterkühlungen und durch die fortlaufende Festlegung der eutektischen Horizontalen oder der Punkte der *solidus*-Kurve, liegt ein hauptsächlicher Vorzug der „Auftau–Schmelzmethode" darin, daß den bisherigen Untersuchungsverfahren gegenüber das „Auftau–Schmelzdiagramm" mit einem Bruchteil der üblichen Substanzmenge aufgenommen werden kann.

Wird die Schmelze der Komponenten im Probierröhrchen hergestellt, so arbeitet man bequem mit einer Gesamteinwage etwa 0,05—0,1 g für jeden Punkt; lassen sich die Substanzen im offenen Schälchen zusammenschmelzen, so genügt eine Gesamteinwage von etwa 0,02—0,05 g. Zahlreiche Versuche haben bewiesen, daß mit diesen Substanzmengen dieselbe Genauigkeit erreicht wird, wie mit größeren Einwagen.

Wir haben nun versucht, mit noch geringeren Substanzmengen auszukommen, um die „Auftau–Schmelzmethode" zu einer Mikromethode auszugestalten. Wenn man die Schmelze der Komponenten in den Schmelzpunktsröhrchen selbst herstellt, so genügt eine Gesamteinwage von 1,5—3 mg für jeden Punkt, so daß man ein „Auftau–Schmelzdiagramm" mit etwa

[1]) 1. bis 3. Mitteilung: dies. Journ. [2] **111**, 242—272 (1925); **112**, 187 bis 195 (1926); **113**, 199—211 (1926); Chem. Zentralbl. **1926**, I, 2069, 2873.

7—15 mg jeder Komponente bequem aufnehmen kann, was für gewisse Aufgaben erwünscht sein mag.

Hierbei bedienten wir uns mit Vorteil der Erfahrungen von K. Rast.[1]) Die Arbeitsweise gestaltet sich folgendermaßen: Man verwendet etwas weitere Schmelzpunktscapillaren als gewöhnlich, von 2—3 mm innerer Weite, die nach dem offenen Ende zu konisch erweitert sind. Die Capillaren werden aus Reagensglasrohr gefertigt, sollen übereinstimmende Weite besitzen, müssen dünnwandig sein und einen abgerundeten, wenig verdickten Boden aufweisen.

Beim *Einfüllen der Substanzen* ist darauf zu achten, daß sie frei auf den Boden der Capillare herabfallen. An den Wänden eventuell hängen gebliebene Partikelchen werden mit Hilfe eines am unteren Ende verdickten, aber scharfkantigen Glasstäbchens heruntergestoßen. Die eingewogenen Substanzmengen müssen ausreichend sein, im geschmolzenen Zustande eine Säule von 3—4 mm Höhe zu liefern. Zweckmäßig wiegt man zuerst die niedriger schmelzende Substanz und darauf die Komponente mit dem höheren Schmelzpunkt ein; diese verteilt sich beim Aufschmelzen dann schnell und gut in der verflüssigten unteren Schicht.

Das *Zusammenschmelzen des Substanzgemisches* wird in einem Luft- oder Flüssigkeitsbad vorgenommen. Das Capillarröhrchen wird hierbei senkrecht gehalten, durch Rühren mit einem Glasfaden wird für gründliche Durchmischung der Schmelze gesorgt. Um Luftbläschen entweichen zu lassen, hält man die Capillare, ohne zu rühren, zweckmäßig im Heizbad kurze Zeit schräg, richtet das Röhrchen dann wieder auf und läßt den Inhalt, nachdem die Schmelze gleichmäßig zusammengelaufen ist, im Exsiccator erstarren. Hierzu wird das Röhrchen senkrecht in die Bohrung eines Korkes gesteckt. Der zum Rühren verwendete Glasfaden bleibt auf der Substanzsäule stehen.

Die *Bestimmung des „Auftaupunktes"* ist etwas schwieriger als bei der „Makromethode", da von vornherein eine homogene zusammenhängende Substanzsäule vorliegt, die das auffallende

---

[1]) Karl Rast, Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen im Schmelzpunkts-Apparat, II, Ber. 55, 3727 (1922).

Licht reflektiert. Man beobachtet, wie üblich, im schräg seitlich auffallenden Licht. Eine farblose Substanzsäule glänzt etwa wie verharrschter Schnee; die „Auftautemperatur" gibt sich dadurch zu erkennen, daß die Oberfläche matt wird. Der Unterschied vor und nach dem Auftauen entspricht etwa dem zwischen glasiertem und unglasiertem Porzellan. Ist die erstarrte Substanzsäule schwach gefärbt, so tritt beim Auftauen die Färbung intensiver hervor, wodurch die Bestimmung des „Auftaupunktes" wesentlich erleichtert wird. Am einfachsten ist die Bestimmung des „Auftaupunktes" bei tief gefärbten Schmelzen. Hier bildet die erstarrte Schmelze, im Röhrchen fest an der Glaswand anliegend, mit dieser einen Spiegel. Ist der „Auftaupunkt" erreicht, so hört die Spiegelung plötzlich auf, die Substanz färbt sich dunkler und erscheint matt. Der Unterschied zwischen der nicht aufgetauten und der auftauenden Substanzsäule entspricht dem zwischen Seide und Sammet.

Die *Bestimmung des „Schmelzpunktes"* erfolgt in derselben Weise wie bei der „Makromethode", indem mit dem Glasfaden gut durchgerührt wird.

Da eine ungenügende Durchmischung der Komponenten sehr erhebliche Fehler bedingt, die sich namentlich bei der Bestimmung des „Auftaupunktes" geltend machen, so sind die Beobachtungen so oft zu wiederholen, bis übereinstimmende Resultate erhalten werden. Fast stets wurde bereits bei der ersten Wiederholung der richtige Wert erhalten.

Beispiele

Im folgenden werden drei Beispiele für die „Mikromethode" mitgeteilt, die sich auf farblose, schwach gefärbte und intensiv gefärbte Schmelzen beziehen. Die Resultate gestatten einen unmittelbaren Vergleich mit den nach der „Makromethode" aufgenommenen „Auftau–Schmelzdiagrammen". In den Abbildungen stellen die ausgezogenenen Kurven die Resultate der „Makromethode" dar. Wie aus den Abbildungen hervorgeht, ist das Ergebnis der Untersuchungen günstig und läßt erwarten, daß man mittels der „Mikromethode" in den meisten Fällen sichere Anhaltspunkte über das Verhalten der Komponenten eines binären Systems gewinnen kann.

1. d-Carvoxim : l-Carvoxim

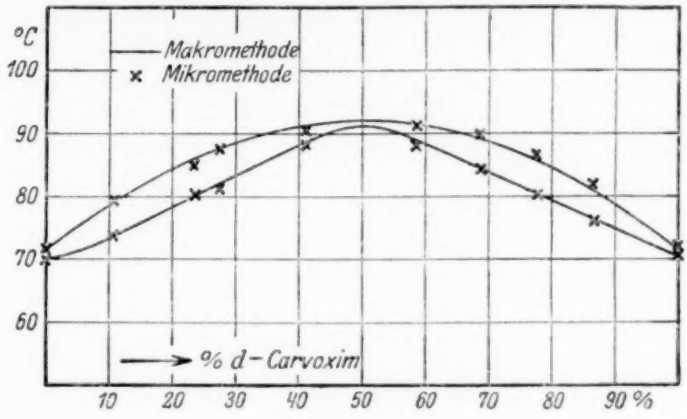


Abb. 1

Dieses System wurde gewählt als Beispiel für den Fall, daß zwei Komponenten eine vollkommen farblose Schmelze geben. Es standen uns die bei der Aufnahme des „Auftau–Schmelzdiagramms" nach der Makromethode verwendeten Substanzen zur Verfügung[1]), so daß mit Materialien gleichen Reinheitsgrades gearbeitet werden konnte. „Auftau"- und „Schmelzpunkte" stimmen mit den früheren Resultaten gut überein. Die gesamte Substanzeinwage bewegt sich pro Punkt zwischen 1,7 und 4,6 mg; insgesamt wurden etwa 15 mg jeder Komponente verbraucht, gegenüber etwa 0,5 g bei dem früheren Versuche.

Nr.	l-Carvoxim mg	d-Carvoxim mg	Proz. d-Carvoxim	Auftaupunkt ° C	Schmelzpunkt ° C
1.	—	—	0,0	70,0	72,0
2.	3,265	0,373	10,3	74,0	79,5
3.	3,562	1,086	23,4	80,0	85,0
4.	2,178	0,815	27,2	81,0	87,5
5.	1,045	0,730	41,1	88,0	90,5
6.	1,414	1,976	58,3	88,0	91,5
7.	0,539	1,173	68,6	84,5	90,0
8.	0,705	1,534	68,6	85,0	90,0
9.	0,699	2,375	77,3	80,5	87,0
10.	0,541	3,439	86,4	76,0	82,0
11.	—	—	100,0	70,5	72,0

[1]) H. Rheinboldt u. M. Kircheisen, dies. Journ. [2] **113**, 203 (1926).

2. α-Naphthol : β-Naphthylamin

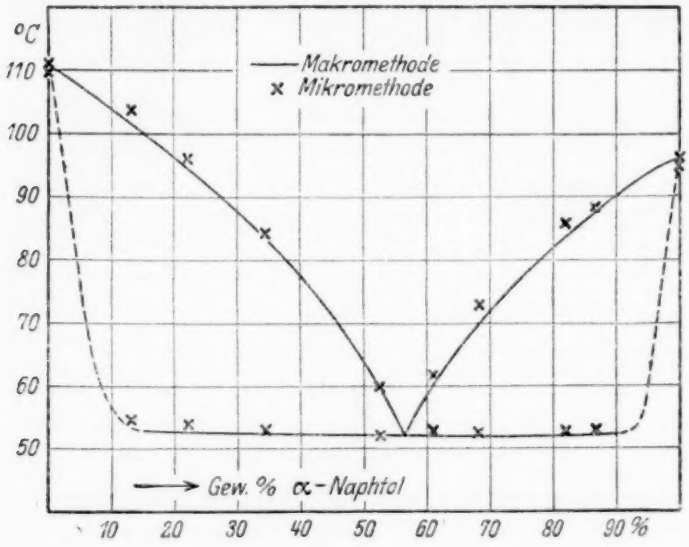


Abb. 2

Bei diesem System waren die Schmelzen schwach rosa gefärbt. Beim „Auftaupunkt" zeigte sich ein deutlicheres Hervortreten der Färbung. Die angewandten Komponenten besaßen denselben Reinheitsgrad wie die, mit denen das „Auftau–Schmelzdiagramm" nach der Makromethode aufgenommen worden war.[1]) Die „Auftaupunkte" zeigen gute Übereinstimmung mit den früheren Resultaten. Bei den „Schmelzpunkten" treten ab und zu geringe Abweichungen auf, jedoch wird der Verlauf der Schmelzkurve dadurch nicht wesentlich beeinflußt. Die Lage des Eutektikums stimmt mit dem früheren Befund überein.

Die Gesamteinwage beider Komponenten schwankt pro Punkt zwischen 1,6 und 2,5 mg. Insgesamt wurden für die Bestimmung von 10 Punkten des Diagramms 19 mg Substanz verbraucht, während für die gleiche Anzahl von Punkten bei dem früheren Versuche mittels der Makromethode etwa 0,8 g Substanz verwendet wurden. Kremann und Strohschneider[2]) führten die Aufnahme des Zustandsdiagramms im Reihenversuch (18 Punkte) mit 17 g Substanz durch (für 10 Punkte = 9,5 g).

---

[1]) H. Rheinboldt u. M. Kircheisen, dies. Journ. [2] **111**, 250 (1925).
[2]) R. Kremann u. W. Strohschneider, Monatsh. **39**, 539 (1918).

Nr.	β-Naphthylamin mg	α-Naphthol mg	Gew.-Proz. α-Naphthol	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1.	—	—	0,0	109,5	111,0
2.	1,781	0,271	13,2	54,5	103,5
3.	1,272	0,364	22,2	54,0	96,0
4.	1,478	0,775	34,4	53,0	84,0
5.	0,787	0,866	52,4	52,0	60,0
6.	0,760	1,188	61,0	53,0	62,0
7.	0,619	1,327	68,2	52,5	73,0
8.	0,421	1,881	81,7	53,0	86,0
9.	0,333	2,163	86,7	53,0	88,5
10.	—	—	100,0	95,0	96,0

3. β-Naphthylamin : s-Trinitrobenzol

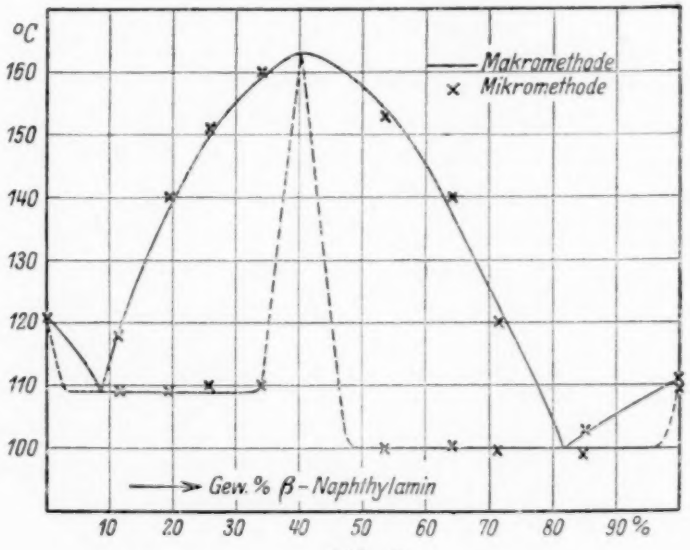


Abb. 3

Bei diesem System sind die Schmelzen tiefrot gefärbt. Die im Capillarröhrchen erstarrten Schmelzen spiegeln mit metallischem Glanz. Beim „Auftaupunkt" verschwindet die metallische Spiegelung, die feuchtwerdende Substanz erscheint matt und dunkler. Die Schmelzdaten der Komponenten stimmten mit denen der bei dem früheren Versuche verwendeten Substanzen überein.[1]) Die „Auftaupunkte" zeigen gute Überein-

[1]) H. Rheinboldt u. K. Hennig, dies. Journ. [2] 111, 252 (1925).

stimmung mit den früheren Resultaten; bei den „Schmelzpunkten“ treten unbedeutende Abweichungen auf. Das Maximum und die Eutektika haben etwa dieselbe Lage wie in dem früher aufgenommenen „Auftau–Schmelzdiagramm“.

Die Einwage des Substanzgemisches betrug pro Punkt 1,6—3,2 mg. Insgesamt wurden für 10 Punkte des Diagramms etwa 21 mg Substanz verbraucht. Kremann und Grasser[1]) nahmen das Zustandsdiagramm mittels der thermischen Analyse im Reihenversuch (18 Punkte) mit 22,3 g Substanz auf (für 10 Punkte = 12,4 g).

Nr.	s-Trinitrobenzol mg	β-Naphthylamin mg	Gew.-Proz. β-Naphthylamin	Auftaupunkt ° C	Schmelzpunkt ° C
1.	—	—	0,0	120,5	121,0
2.	2,810	0,365	11,5	109,0	118,0
3.	2,601	0,624	19,4	109,0	140,0
4.	1,870	0,646	25,7	110,0	151,0
5.	1,774	0,909	33,9	110,0	160,0
6.	0,723	0,835	53,6	100,0	153,0
7.	0,642	1,149	64,2	100,5	140,0
8.	0,640	1,599	71,4	99,5	125,0
9.	0,319	1,787	84,9	99,0	103,0
10.	—	—	100,0	109,5	111,0

[1]) R. Kremann u. G. Grasser, Monatsh. 37, 745 (1916).

Über deutsche ätherische Blütenextraktöle

Von

W. Treff, F. Ritter und **H. Wittrisch**

(Eingegangen am 2. Juli 1926)

In zwei früheren Abhandlungen dieser Zeitschrift[1]) hat H. von Soden Mitteilung gemacht über Gewinnungsweise und Eigenschaften einiger ätherischer Blütenöle, die er durch Wasserdampfdestillation von Extrakten, wie sie beim Behandeln frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden, hergestellt hatte. Das Material für seine im Laboratorium der Firma Heine & Co. ausgeführten Arbeiten stand ihm in Erzeugnissen der Grasser Riechstoffindustrie zur Verfügung, stammte also ausschließlich von Pflanzen, die unter den klimatischen Verhältnissen der französischen Seealpen gewachsen und kultiviert worden waren. Die Produkte eines alten, jahrhundertelang bodenständigen und unter den günstigsten Verhältnissen arbeitenden Gewerbes boten damals die einzige Möglichkeit der Materialbeschaffung für derartige Untersuchungen. Seit Kriegsbeginn und der damals einsetzenden Abriegelung des französischen Erzeugers vom heimischen Verbraucher war die deutsche verarbeitende Industrie gezwungen, sich nach Ersatz umzusehen. Er war am zuverlässigsten in bei uns wild wachsenden oder kultivierbaren Blütenpflanzen zu suchen. Der Anbau von Gewürzkräutern auf deutschem Boden ist ja nicht neu; er hatte vor Zeiten eine wesentlich größere Bedeutung und gab gewissen Landstrichen, z. B. in Sachsen und Thüringen, das Gepräge. Ausländischer, vor allem überseeischer Wettbewerb hat ihn aber heutigentags bedeutend zurückgedrängt. Das betrifft allerdings Gewächse, deren Kräuter, Wurzeln oder Früchte, neben der Verwendung als Gewürze und Drogen, der Gewinnung von ätherischem Öl dienen. Reine Blütenpflanzen sind, zum Zwecke der Nutzbarmachung ihres Geruches, in nennenswerter Menge wohl mit alleiniger Aus-

[1]) Dies Journ. [2] **69**, 256 (1904); **110**, 273 (1925).

nahme der Rose[1]) in Deutschland vor genanntem Zeitpunkt nicht angebaut worden. Unsere klimatischen Verhältnisse locken, bei Vergleich mit denen der Mittelmeerländer, nicht zu dahingehenden Versuchen. Und so bedurfte es wohl eines energischen Anstoßes, wie der Änderung der Marktverhältnisse bei Kriegsausbruch, hier Wandel zu schaffen. Die Firma Heine & Co. A.-G. Leipzig hat auf den Ländereien ihrer Gröbaer Zweigfabrik ausgedehnte Kulturen angelegt, auf denen geeignete Blütenpflanzen systematisch angebaut und auf ihre Verwendbarkeit für Riechstoffzwecke geprüft werden. Die Ergebnisse dieser Bemühungen sind im allgemeinen vielversprechend und erfüllen die gehegten Erwartungen. Im besonderen wurde uns dadurch die Möglichkeit zur Verarbeitung genügender Mengen Substanz auf ätherisches Öl gegeben. Auch in dortiger Gegend wildwachsendes oder seit alters landwirtschaftlichen Zwecken dienendes Material haben wir folgerichtig in den Kreis unserer Arbeit gezogen.

Die Verarbeitung der frischen Blüten geschah nach der von v. Soden[2]) angegebenen Weise. Als Extraktionsmittel diente ausschließlich Petroläther von genügend niedrigem Siedepunkt. Die zunächst erhaltenen Extrakte, welche wir, der von den Franzosen eingeführten Handelsbezeichnung folgend, „konkrete" nennen werden, wurde durch Umlösen aus Alkohol von geruchlosen, infolge ihrer Benzinlöslichkeit zugleich extrahierten Bestandteilen[3]) befreit. Auf diese Weise gereinigte, also weiter konzentrierte, nach obigem Beispiel von uns nachher als „Pur-Extrakte" bezeichnete Präparate, sind wegen ihres wesentlich höheren Gehalts an flüchtigen Bestandteilen für die Wasserdampfdestillation erfahrungsgemäß geeigneter. Die Destillation selbst erfolgte nach bekanntem Beispiel[4]), nur wurde sie, zur praktisch restlosen Entfernung aller schwerflüchtigen, geruchlosen Paraffine usw., erforderlichenfalls noch ein drittes Mal wiederholt.

Die Mitteilung der Ausbeuten und Eigenschaften der von uns hergestellten ätherischen Öle halten wir um so mehr im allgemeinen Interesse liegend, als sie, soweit Präparate anderer

[1]) Bericht von Schimmel & Co. 1913, II, 91.
[2]) Dies. Journ. [2] **69**, 256—258 (1904).
[3]) A. a. O. [2] **69**, 257 u. 260 (1904). [4]) A. a. O. [2] **69**, 260 (1904).

Herkunft bereits bekannt sind, Vergleiche mit dem deutschen Erzeugnis zuläßt, oder, wo eine Beschreibung erstmalig erfolgt, die Kenntnis dieses Gebietes überhaupt erweitert.

Ätherisches Veilchenblätterextraktöl

Früherem Beispiel folgend, bringen wir zunächst ein Präparat aus Blättern einer Blütenpflanze, das praktisch zur Gruppe der Blütenöle zählt.

Das Blättermaterial entstammte eigener Kultur und Ernte. Die angebaute Veilchenart war Viola rossica Var. „Königin Charlotte". Sie wird von Handelsgärtnern fälschlich als Varietät von Viola odorata L. geführt und hat kräftig riechendes Blattwerk, das sich freilich nicht so stark entwickelt, wie an der ebenso bekannten Varietät „Kaiserin Augusta". Dafür hat die Blüte den Vorzug hervorragenden Wohlgeruches. Die verarbeiteten Blätter waren völlig frei von Blüten und lieferten aus 1382 kg:

2,19 kg = 0,159 % Extrakt konkret
1,50 kg = 0,109 „ Extrakt pur
23,0 g = 0,0166 ‰ ätherisches Öl.

Die Ausbeute erreicht die der französischen Blätter[1]) nicht ganz. Das gelbliche, betäubend krautig riechende Öl unterscheidet sich geruchlich kaum vom anderen Erzeugnis und hat folgende Eigenschaften:

Spez. Gewicht bei 15°	0,912
Opt. Drehung (α_{D100})	± 0°
Säurezahl	52
Esterzahl	76,1
Acetylzahl	172

Auch die physikalischen Konstanten ähneln dem Präparat v. Sodens[2]) sehr. Auffällig ist die optische Inaktivität. Da wir nur sauber ausgelesene Blätter verarbeitet haben, was beim fremden Erzeugnis nicht unbedingt feststeht, ist nach v. Sodens[3]) Auffassung die Annahme berechtigt, daß sein Material einen gewissen Prozentsatz Blüten enthalten haben muß.

Ätherisches Gartennelkenextraktöl

Die gewöhnliche Land- oder Gartennelke, Dianthus caryophyllus L, deren aus Samen gezogene Pflanzen im zweiten

[1]) Dies. Journ. [2] **110**, 274 (1925). [2]) A. a. O. [2] **110**, 274 (1925).
[3]) A. a. O. [2] **110**, 275 (1925).

Vegetationsjahr kräftige Stöcke mit einer Unzahl einfacher oder gefüllter Blüten in herrlicher Farbenpracht treiben, wird von uns in großem Maßstabe angebaut. Die Extraktion von 540 kg Blüten, an denen sich noch die grünen Kelchblätter, ohne Stiel, befanden, ergab:

1,525 kg = 0,282 % Extrakt konkret
0,500 kg = 0,0926 „ Extrakt pur
26,9 g = 0,0498 ‰ ätherisches Öl.

Das Öl ist bisher nicht isoliert worden, hat hellgelbe Farbe, angenehmen würzigen Nelkengeruch und nachstehende Eigenschaften:

Spez. Gew. bei 15°.	1,010
Opt. Drehung (α_{D100})	$-0^{\circ}36'$
Säurezahl	28
Esterzahl	132
Acetylzahl	249

Über die chemische Zusammensetzung wollen wir uns an dieser Stelle nicht auslassen, doch dürfte Ed. Verschaffelt[1]) mit seiner aus dem Geruch der Blüte abgeleiteten Annahme eines großen Eugenolgehaltes, nur in sehr eingeschränktem Maße Recht haben.

Deutsches ätherisches Jasminblütenextraktöl

Wir bezeichnen mit „Deutschem Jasmin“ die verschiedenen Arten des Pfeifenstrauches, der wegen des betäubenden, an echten Jasmin (Jasminum grandiflorum L.) erinnernden Geruches seiner Blüten, vulgär obigen Namen erhielt. Von diesem Zierstrauch haben wir eine ganze Reihe Arten und Varietäten angebaut, z. B. Philadelphus coronarius L., Philadelphus Lemoinei Lem., Philadelphus pubescens Loisl, Philadelphus floribundus Schrad., Philadelphus „Mont Blanc“ Lemn. Philadelphus Avalanche Lemn., Philadelphus coronarius L. forma Keteleeri Carr., Philadelphus latifolius Schrad., Philadelphus falkoneri Sarg., Philadelphus microphyllus A. Gr. Der Geruch der Blüten wechselt unter den einzelnen Arten sehr, er ändert seine Stärke auch nach Witterung, Tageszeit und anderen Einflüssen. Das unten erstmalig beschriebene ätherische Öl entstammt einem Gemisch der Blüten aller, vor allem aber der Coronariussorten. Eine getrennte Verarbeitung

[1]) Chem. Weekblad **25**, 1 (1908).

der einzelnen Arten muß der Zukunft vorbehalten bleiben. 320 kg Blüten ergaben:

0,758 kg = 0,237 % Extrakt konkret
0,395 kg = 0,124 „ Exktrakt pur
19,2 g = 0,06 ‰ ätherisches Öl.

Eigenschaften des ätherischen Öles: Gelbliche Flüssigkeit von kräftigem und spezifischem, aber von echtem Jasminöl abweichendem Geruch.

Spez. Gewicht bei 15°	0,947
Opt. Drehung (α_{D100})	$\pm 0°$
Säurezahl	28
Esterzahl	73
Acetylzahl	224

Auch den Geruch der Blüte von Philadelphus coronarius hat Ed. Verschaffelt[1]) mit dem bekannter Riechstoffe verglichen und festgestellt, daß er auf Anthranilsäuremethylester hindeutet. Durch Prüfung unseres ätherischen Öles nach der Methode von Hesse[2]) ließ sich ein direkter Nachweis des Anthranilsäuremethylesters nicht erbringen, wohl aber zeigt das Öl selbst schwache und der Auszug mit verdünnter Mineralsäure nach Neutralisation ziemlich kräftige Fluorescenz, so daß die Anwesenheit des Esters sehr wahrscheinlich ist.

Ätherisches Lupinenblütenextraktöl

Die gelbe Wolfsbohne, Lupinus luteus L, steht durch den landwirtschaftlichen Anbau, den sie in Gröbaer Gegend vor allem auf Sandböden findet, in reichlichem Maße zur Verfügung. Die Blüte hat starken, süßlich honigartigen Geruch. Sie läßt sich, sobald die Rispe völlig erblüht ist, von den grünen Stengelteilen leicht, bereits beim Pflücken, trennen und kam lediglich mit grünen Kelchblättern und kurzen Blütenstielchen behaftet zur Verarbeitung. Ausbeute aus 1213 kg Blüten:

2,49 kg = 0,205 % Extrakt konkret
1,50 kg = 0,124 „ Extrakt pur
23,7 g = 0,0195 ‰ ätherisches Öl.

Eigenschaften des ätherischen Öles: Gelbe Flüssigkeit von durchdringendem süßlichen und zugleich krautigem Geruch. Eigenschaften:

---

[1]) A. a. O. 25, 1 (1908). [2]) Ber. 32, 2616 (1890).

Spez. Gewicht bei 15°	0,900
Opt. Drehung (α_{D100})	+ 7° 30′
Säurezahl	38
Esterzahl	31
Acetylzahl	143

Das Öl und seine Konstanten wurden noch nicht beschrieben. Über den variierenden Geruch der einzelnen Lupinenarten finden sich im neuesten Bericht von Schimmel & Co.[1]) Angaben.

Ätherisches Ginsterblütenextraktöl

An lichten Stellen sandiger Kiefernwälder gedeiht der strauchartig wachsende Färbeginster, Genista tinctoria L, stellenweise in großen Mengen. Die Büsche bieten zur Zeit der Blüte einen herrlichen Anblick und verbreiten vor allem in den Abendstunden einen schwülen, zugleich aber auch würzigen Geruch. Die Blüten lassen sich leicht ohne Stiele, nur mit grünem Kelchblatt, pflücken und liefern aus 1754 kg Material:

2,826 kg = 0,161 % Extrakt konkret
1,500 kg = 0,0855 „ Extrakt pur
63,9 g = 0,0364 ‰ ätherisches Öl.

Eigenschaften des Öles: Gelbliche Flüssigkeit von krautigem und schwülem Geruch. Die bislang unbekannten Eigenschaften sind folgende:

Spez. Gewicht bei 15°	0,9335
Opt. Drehung (α_{D100})	− 9° 10′
Säurezahl	18
Esterzahl	35
Acetylzahl	156

Der Gehalt an ätherischem Öl in den verschiedenen „Purextrakten“ berechnet sich in nachstehender Höhe:

Veilchenblätterextrakt pur	1,53 %	Gehalt an äther. Öl
Gartennelkenextrakt pur	5,38 „	„ „ „ „ „
Deutscher Jasminextrakt pur	4,86 „	„ „ „ „ „
Lupinenblütenextrakt pur	1,58 „	„ „ „ „ „
Ginsterblütenextrakt pur	4,22 „	„ „ „ „ „

Leipzig und Gröba, den 19. Juni 1926. Chemisches Laboratorium von Heine & Co.

Berichtigung

S. 87. An die Konstitutionsformel nach Zeile 9 ist anzufügen: $2H_2O$.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 195.